Année 1968

N° d'ordre A.O. 2789

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES

Mention "Sciences Appliquées"

par

Jacques PERIARD

Ingénieur-Chimiste E.S.C.M.

Première Thèse

ETUDE D'UN SYSTÈME TERNAIRE FORMÉ PAR DEUX RÉSINES ET UN COPOLYMÈRE CORRESPONDANT PLASTIFICATION SÉLECTIVE D'UN CONSTITUANT

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 5 Décembre 1968 devant la Commission d'Examen :

MM.	H. BENOIT	Président
	C. WIPPLER	Examinateurs
	A. BANDERET	Examinateurs
	C. JOB	Membre invité

Année 1968

N° d'ordre A.O. 2789
N° d'ordre 492

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES
Mention "Sciences Appliquées"

par

Jacques PERIARD
Ingénieur-Chimiste E.S.C.M.

Première Thèse

ETUDE D'UN SYSTÈME TERNAIRE FORMÉ PAR DEUX RÉSINES ET UN COPOLYMÈRE CORRESPONDANT PLASTIFICATION SÉLECTIVE D'UN CONSTITUANT

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 5 Décembre 1968 devant la Commission d'Examen :

MM.	H. BENOIT	Président
	C. WIPPLER	Examinateurs
	A. BANDERET	Examinateurs
	C. JOB	Membre invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale

F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	P.S.C.	Physique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères industriels

P.A. MEYER	T.T.P. Mathématiques
G. WEILL	P.S.C. Physique
J.M. BLOCH	T. Chimie
A. CLAUSS	P.S.C. Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C. Zoologie
J. LUCAS	P.S.C. Géologie
G. GLAESER	T. Mathématiques
J.J. THIEBOLD	P.S.C. Biologie animale

Professeurs Associés :

S.R. DE GROOT	Physique
R. MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G. LUMER	Mathématiques
R. MORIARTY	Chimie organique
J. AUSLANDER	Physique corpusculaire

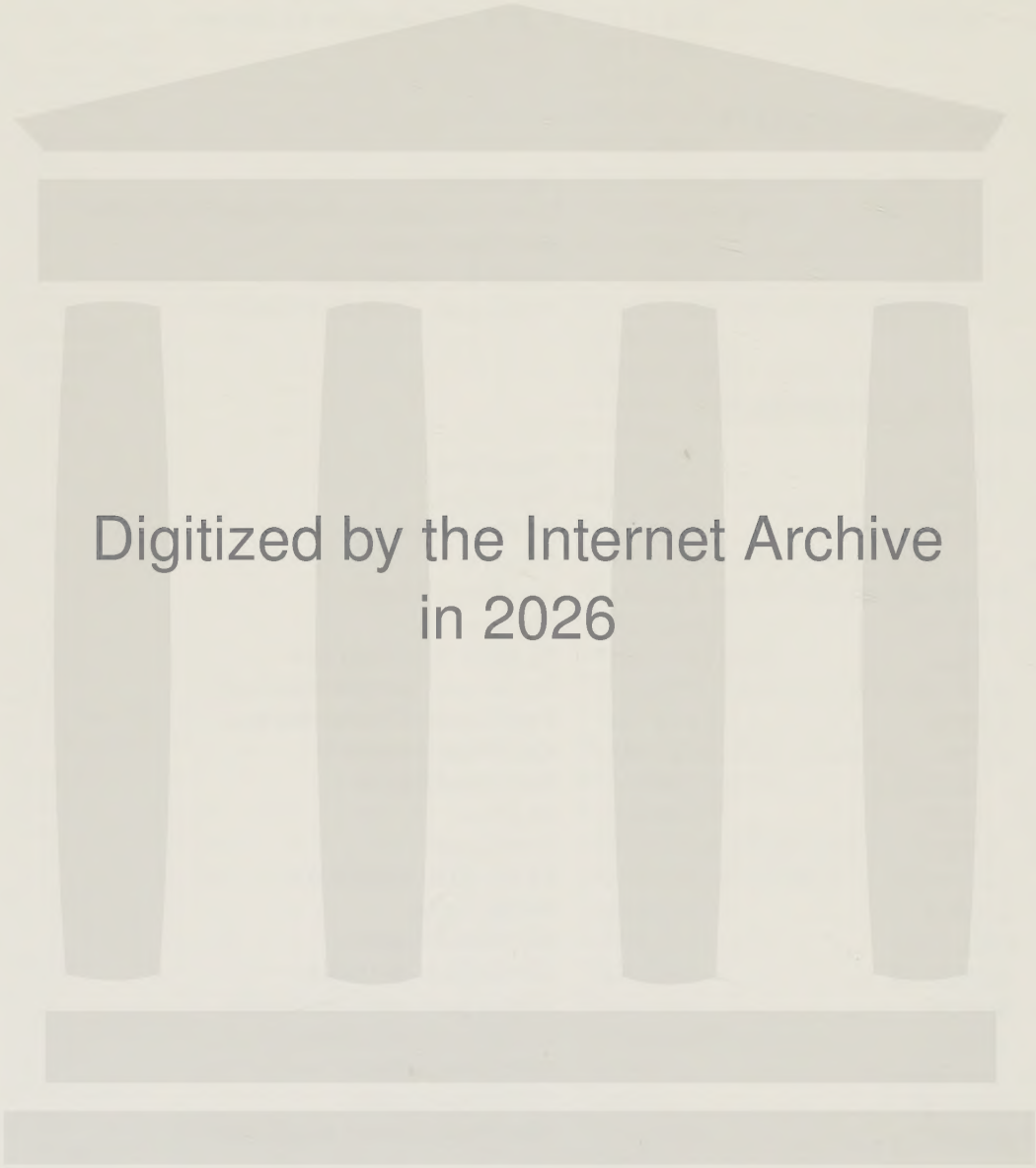
Maîtres de Conférences :

H. DANAN	Physique
Mme WINTER Ch.	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
J.H. WEIL	Chimie Biologique
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
D. FOATA	Mathématiques
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique
P. LACROUTE	Biologie végétale
M. GOUNOT	Botanique
J. PRADINES	Mathématiques
A. GIRARDIE	Biologie animale
F. BECKER	Physique mathématique
J. DEHAND	Chimie minérale
Cl. GODBILLON	Mathématiques
M. KAROUBI	Mathématiques
A. MIGNOT	Mathématiques appliquées

Maîtres de conférences Associés :

V. AVANISSIAN	Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547012_0026

A ma femme

A Monsieur le Professeur
Albert BANDERET

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

Je suis heureux de pouvoir exprimer ici ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur A. BANDERET et à Monsieur G. RIESS, Maître-Assistant, pour l'intérêt avec lequel ils ont guidé mes recherches, les conseils et les suggestions qu'ils m'ont donnés au cours de nombreuses discussions m'ont permis de mener à bien ce travail.

Ce travail a pu être réalisé grâce à l'appui matériel de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (contrats n° 64 FR 184 et 67 00 840) pour lequel nous lui adressons les remerciements les plus sincères.

Je suis heureux de pouvoir remercier ici très sincèrement Monsieur Y. LANDLER, Directeur du Centre de Recherche de KLEBER-COLOMBES et ses collaborateurs, pour les moyens de recherches de cet établissement qu'il a mis à ma disposition.

Je remercie très sincèrement Mademoiselle M.J. GOMEZ dont l'aide et le dévouement m'ont été précieux.

Que tous ceux qui m'ont apporté leur aide directe ou non, se trouvent ici remerciés.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Messieurs H. BENOIT, C. WIPPLER, Professeurs à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, C. JOB, Directeur-Adjoint du Centre de Recherche de KLEBER-COLOMBES pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

INTRODUCTION

L'étude de ceux des alliages de polymères résistant au choc, qui sont essentiellement une dispersion d'élastomère dans une résine dure, a, dans le cas du système simple polyisoprène-polystyrène, copolymère séquencé correspondant, mis en lumière le rôle d'agent émulsifiant du copolymère. Ce dernier permet d'ajuster la dispersion de la phase élastomère assure aussi l'adhésion d'une phase à l'autre.

En vue de préciser le rôle des propriétés mécaniques de l'élastomère sur la résistance au choc, l'étude précédente a été étendue à un système comprenant deux résines : polystyrène-polyméthacrylate de méthyle (PS-PMM), un copolymère séquencé ou statistique, et un plastifiant sélectif de l'un ou l'autre des constituants.

Nous disposons ainsi d'un moyen original pour obtenir un système résine-élastomère, qui présente l'avantage de pouvoir faire varier de façon pratiquement continue les propriétés mécaniques de la phase élastomère en fonction de la nature et du taux de plastifiant.

Dans notre exposé nous traiterons tout d'abord de la préparation et de la caractérisation des polymères et copolymères nécessaires à notre étude.

La deuxième partie nous amènera à rechercher les plastifiants spécifiques des polymères étudiés.

Nous établirons ensuite des diagrammes de compatibilité pour de tels systèmes, ces derniers formeront la base de toute notre étude sur les propriétés mécaniques.

Dans la dernière partie nous essayerons de dégager les différents facteurs qui commandent la résistance au choc de tels alliages. Pour cela, nous serons amenés à étudier le cas le plus simple, c'est à dire celui d'un constituant plastifié ou non.

L'étude comparative des mélanges binaires puis ternaires nous permettra alors de dégager les principaux paramètres influant sur la résistance au choc de ces mélanges résines élastomères.

Fort de ces résultats, nous pourrons dégager quelques règles qui permettent d'obtenir une bonne résistance au choc pour de tels alliages de polymères, et donner approximativement la composition de mélanges ayant telle résistance au choc.

PREMIERE PARTIE

PREPARATION ET CARACTERISATION DES POLYMERES

Dans cette première partie, nous décrirons la préparation et la caractérisation des polymères et des copolymères destinés à l'étude de la compatibilité et des propriétés mécaniques des mélanges.

L'étude de systèmes comprenant un copolymère séquencé et deux homopolymères correspondants (1) a en effet montré que leur compatibilité et leurs propriétés mécaniques dépendaient dans une large mesure des catactéristiques des polymères engagés.

Nous nous sommes donc efforcés d'avoir des polymères bien caractérisés sans doute,mais aussi et surtout monodispersés en masse et en composition.

CHAPITRE I

PREPARATION DES POLYMERES

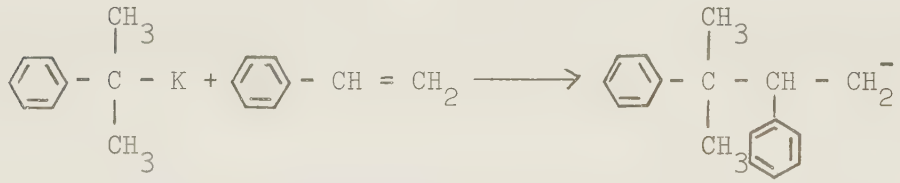
A. PRINCIPE DE LA PREPARATION

Afin d'avoir des polymères suffisamment monodispersés, nous avons adopté la polymérisation anionique selon SZWARC (2).

Elle est habituellement amorcée par un dérivé organométallique dans un solvant plus ou moins polaire.

Nous avons utilisé comme catalyseur le phényl-isopropyl-potassium (Ph-K).

La réaction d'initiation, du styrène par exemple, s'écrit :



La réaction de progression qui suit celle ci nous fait obtenir un polymère vivant. Un prélèvement d'une fraction de ce polystyrène vivant (PS) permet de connaître les caractéristiques de ce PS.

Pour la préparation de copolymères séquencés, le "PS vivant" servira à initier le second monomère, le méthacrylate de méthyle (M.M).

Il nous a paru nécessaire d'adopter la méthode de REMPP (3), qui consiste à ajouter un peu de diphényl 1-1 éthylène, avant d'introduire le méthacrylate de méthyle monomère, évitant ainsi la formation de copolymères branchés. On sait en effet que le dérivé $CH_2 - \underset{\varphi^2}{C} - K$ n'est pas capable d'attaquer les fonctions ester du PMM déjà formé et d'y faire des branchements, comme le fait le PS - K.

B. TECHNIQUE DE POLYMERISATION ANIONIQUE

1) - Purification des réactifs.

a) Le solvant : Le tétrahydrofuranne (THF), est conservé sur potasse, puis distillé sur hydrure de calcium, et conservé sur fil de sodium.

b) Le styrène et le méthacrylate de méthyle sont lavés à la soude 10 %, pour en extraire les inhibiteurs, puis à l'eau jusqu'à neutralité.

Ils sont conservés sur $CaSO_4$ à froid et distillés sous pression réduite, en présence d'hydrure de calcium.

Avant emploi, ils subissent plusieurs dégazages, puis on les fait finalement passer par distillation sous 10^{-3} mm Hg dans des ampoules à sceller, munies de joints fragiles (break-seal), que l'on scelle pour finir. Ces dernières sont conservées à - 20° C.

c) Le catalyseur, le phényl-isopropyl-potassium (Ph-K) fourni par "Orgmet", est un solide en suspension dans l'heptane.

Après décantation du Ph-K, l'heptane est siphonné et remplacé par du THF sec, dans lequel le Ph-K se dissout en donnant une solution rouge-foncé, conservée sous azote purifié.

d) Le diphényl 1-1 éthylène a été préparé selon KLUGES (4). Le produit obtenu est purifié comme les monomères, et conservé sous azote purifié.

e) L'azote "qualité R" est purifié par passage sur quatre colonnes contenant successivement de la driérite, du cuivre actif, (catalyseur BTS fourni par la BASF), du perchlorate de magnésium, et du tamis moléculaire 4 A°.

2) - Appareil.

Pour ces polymérisations anioniques, nous avons amélioré la technique opératoire de REMPP (6) et de TOURNUT (1), en réduisant le taux d'impuretés apportées par le solvant (Oxygène, humidité).

L'appareil (figure 1) comporte un ballon réactionnel R et un ballon S qui permet de purifier le solvant. Le ballon porte deux ampoules à joints fragiles contenant les monomères.

La troisième tubulure du ballon R permet d'introduire le catalyseur à l'aide d'une seringue ; Par cette même tubulure on peut faire arriver de l'azote à l'aide de la tubulure mobile T qui permet de siphoner le solvant de R en S.

Cette même tubulure, munie d'une soupape à mercure, peut faire office de sortie d'azote (la soupape n'est pas figurée sur le schéma de l'appareil).

Le ballon S possède :

- une entrée d'azote,
- un dispositif permettant l'injection de catalyseur (comme pour le ballon R),
- un tube en U renversé qui relie les deux ballons et permet de distiller le solvant du ballon S dans le ballon R.

3) - Fonctionnement.

Décrivons une expérience type de préparation de copolymère séquencé.

L'appareil une fois monté est flambé sous courant d'azote purifié.

On introduit quatre litres de THF dans le ballon S. Après barbotage d'azote de trente minutes, un excès de Ph-K est injecté à la seringue de façon que le THF prenne une couleur rouge foncé.

Le THF est alors partiellement distillé du ballon S au ballon R ; On agite fortement pour laver les parois de R. A l'aide d'une pression d'azote purifié, le solvant est siphonné de R en S.

Si le THF de retour en S se décolore, il faut recommencer l'opération en rajoutant du Ph-K en S.

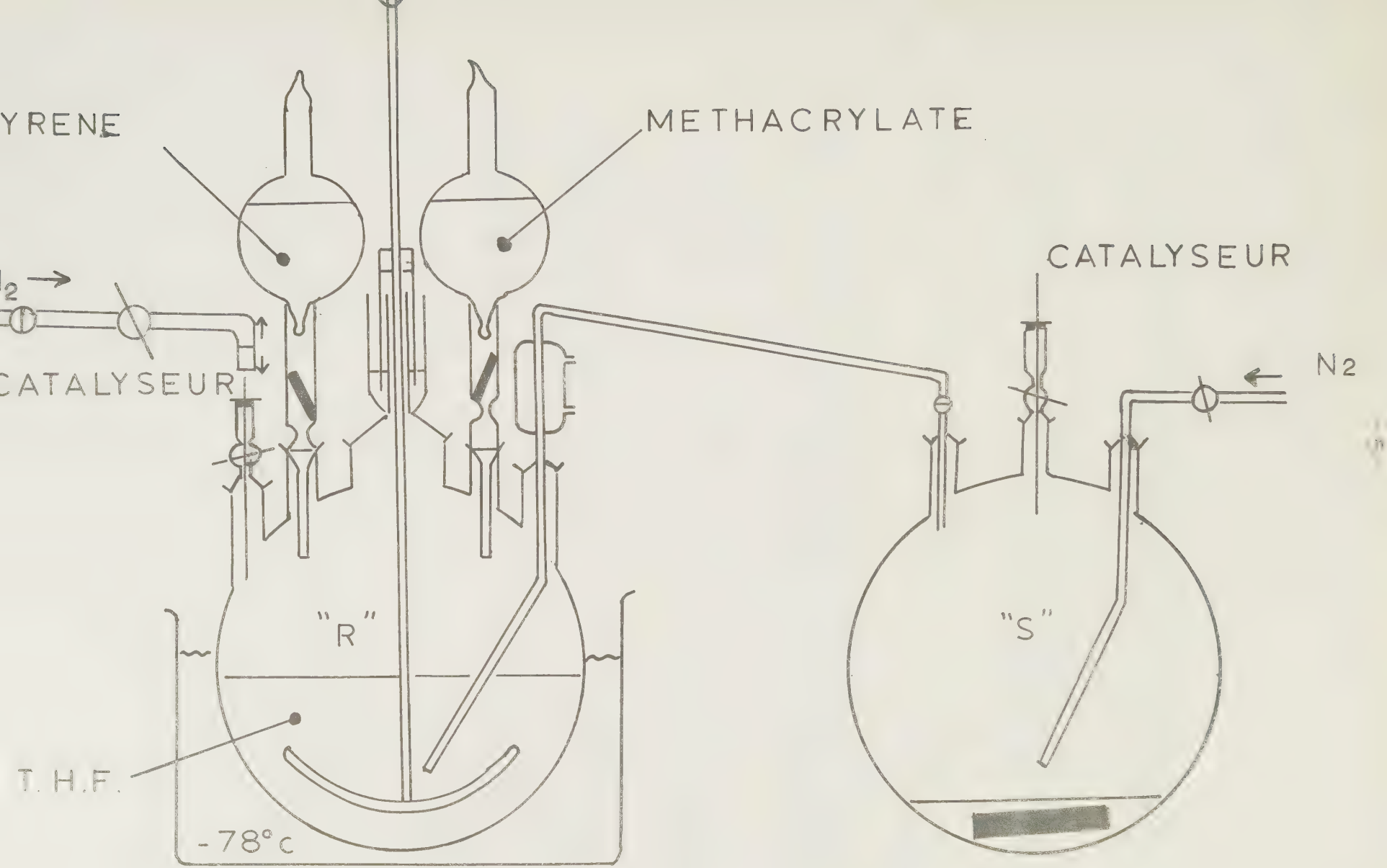


Fig 1

Finalement le THF est distillé dans R. On introduit à la seringue la quantité de Ph-K calculée pour avoir un poids moléculaire (PM) donné (Voir note a).

Un bain de méthanol saturé en carboglace permet de porter le milieu réactionnel à - 78° C.

Le joint fragile de l'ampoule de styrène est cassé : le styrène coule dans la solution de catalyseur, le milieu prend alors la couleur rouge-orangé des anions styryles.

La polymérisation du styrène est complète au bout d'une heure ; à ce moment on rajoute un léger excès de diphényl 1-1 éthylène par rapport à la concentration initiale du catalyseur.

A ce moment un prélèvement d'une partie de la solution à la seringue nous permet de déterminer le rendement et le PM de la séquence polystyrène du copolymère.

L'ampoule de Méthacrylate de méthyle est à son tour cassée : le milieu réactionnel se décolore rapidement. Après une demi-heure, le copolymère est désactivé par quelques cm^3 de méthanol (Voir note b).

Le copolymère est ensuite précipité dans du méthanol et séché sous vide à 40° C.

Note a

Quantité de catalyseur à introduire pour avoir un PM donné.

Pour un catalyseur monofonctionnel, si le taux de conversion est de 100 % et qu'il n'y a pas de pertes de catalyseur, nous pouvons écrire : (7)

$$DPn = \frac{[M]}{[C]}$$

où $[M]$ = concentration en monomère
$[C]$ = concentration en catalyseur.

Cette formule se vérifie à peu près pour l'homopolystyrène, qui polymérise presque quantitativement.

Pour l'homopolyméthacrylate de méthyle, cette relation n'est plus vérifiée, parce qu'une certaine proportion de l'anion polystyryle est désactivée au moment où l'on introduit le méthacrylate, et par ailleurs, parce que le taux de conversion est bien inférieur à 100 %.

Note b

Nous avons eu des difficultés à obtenir des séquences de PMM de bas DP. En effet, la polymérisation du MM étant très rapide, il arrive qu'en présence de grandes quantités de catalyseur, le MM introduit rapidement ne puisse pas réagir avec tout le catalyseur présent ; d'où un PM supérieur à celui calculé initialement sur la base de la quantité de catalyseur engagé, et une plus grande polydispersité.

Afin de diminuer la vitesse d'introduction du MM, nous avons introduit le MM dilué dans du THF.

C. TABLEAUX DES RESULTATS

Dans les tableaux I et II, nous avons résumé les conditions de polymérisation.

Il est à noter que jusqu'au PMM 28 inclus, nous avons utilisé une solution de catalyseur 0,36 molaire environ, puis une solution 0,52 molaire à partir du copolymère 29.

Les préparations ont été faites dans l'ordre indiqué par les nombres.

Tableau I - Homopolymères

Polymère	Quantités engagées			Poids de polymère obtenu (g)	Rendement
	Initiateur (cm^3)	Styrène (g)	Méthacrylate (g)		
PS 5 *		200		196	98
PS 22	2	130		122	94
PS 25	17	212		208	98
PS 27	27	193		185	96
PS 33	10	254		234	92
PS 47	10	235		230	98
PS 48	3	200		192	96
PMM 12	5		200	168	84
PMM 17	9,5		201	197	98
PMM 18	20		159	149	94
PMM 24	14		158	155	98
PMM 26	180		190	171	90
PMM 28	16,5		210	206	98
PMM 32	12,5		237	227	96
PMM 34	14,6		230	198	87
PMM 35	20		230	130	56
PMM 37	25		235	188	80
PMM 38	35		329	320	97
PM 44	22		218	207	95

* N.B. Le PS 5 a été préparé dans le toluène contenant 15 % de THF avec $0,6 \cdot 10^{-3}$ mole de Butyl - Lithium à 40° C pendant deux heures.

Tableau II - Copolymères Séquencés

Copolymère	Quantités engagées			Poids de Cop obtenu (g)	Rendement global %
	Initiateur (cm^3)	Styrène (g)	Méthacrylate (g)		
Cop 19	6	120	101	204	93
Cop 20	5	165	136	264	88
Cop 21	6	199	171	350	95
Cop 29	6,5	194	180	349	94
Cop 30	8	240	210	406	90

D. PREPARATION DE COPOLYMERES STATISTIQUES

Les copolymères statistiques ont été préparés par polymérisation radicalaire d'un mélange des deux monomères en solution dans le toluène.

Pour réduire la polydispersité en composition et en PM, nous avons travaillé avec de faibles taux de conversion.

Les quantités de monomères pour avoir un copolymère de composition donnée ont été obtenues à l'aide de la formule de LEWIS-MAYO (5).

on a pris $r_1 = r_2 = 0,5$ (60)

Le tableau III donne les conditions de polymérisation et les rendements obtenus pour les copolymères statistiques préparés.

Tableau III - Copolymères statistiques

Copolymère	R-45	R-46
Styrène (g)	405	380
Méthacrylate (g)	510	530
Toluène (cm^3)	4000	4000
Peroxyde de benzoyle (g)	3,58	1
Quantité obtenue (g)	154	137
Taux de conversion %	17	15

T = 60° C

durée = 24 heures.

CHAPITRE II

CARACTERISATION DES POLYMERES

A. MASSE MOLECULAIRE DES HOMOPOLYMERES ET COPOLYMERES STATISTIQUES

1) Viscosimétrie

Pour des polystyrènes préparés par voie anionique, la viscosité intrinsèque a été déterminée dans le toluène à 25° C.

Nous calculons la masse moléculaire moyenne en poids à l'aide de la relation suivante due à MUKHERJEA et REMPP (7)

$$[\eta] = 3{,}45 \quad 10^{-2} \quad \overline{M}_w^{\,0{,}62}$$

Pour le polyméthacrylate de méthyle, la viscosité intrinsèque a été déterminée dans le chloroforme à 25° C.

La masse moléculaire moyenne en poids, établie pour un polymère fractionné de polyméthacrylate de méthyle, est reliée à la viscosité intrinsèque par la relation

$$[\eta] = 3{,}4 \quad 10^{-5} \quad \overline{M}_w^{\,0{,}83}$$

due à CHINAI (8).

2) - Osmométrie

Les mesures de pression osmotique ont été faites dans le toluène à l'aide d'un osmomètre cinétique MECHROLAB (Hewlett-Packard type 502).

Cette méthode nous a permis d'atteindre la masse moléculaire en nombre de nos homopolymères et copolymères statistiques.

Par comparaison avec les masses moléculaires en poids obtenues par viscosité, on peut évaluer la polydispersité des polymères préparés.

Dans le tableau IV, nous avons porté les résultats des mesures de masse moléculaire pour les homopolymères et copolymères statistiques.

Tableau IV- PM des Homopolymères et Copolymères statistiques

Polymère	M_w viscosité	M_n osmométrie	$\frac{M_w}{M_n}$
PS 5	420.000		
PS 22	1 700.000		
PS 25	172.000	150.000	1,15
PS 27	55.000	37.500	1,45
PS 33	50.000	40.000	1,25
PS 47	52.000		
PS 48	168.000		
PMM 12	590.000		
PMM 17	175.000		
PMM 18	130.000	100.000	1,3
PMM 24	155.000	112.000	1,4
PMM 26	155.000	150.000	1,04
PMM 28	40.000	38.000	1,05
PMM 32	84.000	35.000	2,4
PMM 34	107.000	52.000	2,06
PMM 35	43.000		
PMM 37	38.000	37.500	1,01
PMM 38	39.000	37.000	1,05
PMM 44	56.000	50.000	1,12
R 45		60.000	
R 46		120.000	

B. PURIFICATION DES COPOLYMERES SEQUENCES

En dépit des soins apportés à la purification du solvant et des monomères, il reste assez d'impuretés dans le milieu réactionnel pour désactiver partiellement le "PS vivant" et favoriser la formation d'homopolystyrène.

Par contre, la formation d'homopolyméthacrylate est peu probable, le mode de polymérisation excluant pratiquement le transfert.

1) - Extraction de l'homopolystyrène

Nous avons purifié nos copolymères par extraction sélective de l'homopolystyrène par le cyclohexane à chaud.

Nos copolymères contiennent environ 20 % d'homopolystyrène.

Le PS extrait, analysé par spectroscopie infra-rouge, semble lié à de courtes séquences PMM, qui représentent environ 10 % en poids.

La mesure de la viscosité de ces PS extraits nous montre qu'ils ont un PM très voisin de celui du PS prélevé. Ceci prouve que l'homopolystyrène formé provient de la désactivation de polymère vivant, au moment de l'introduction du second monomère, ou que le PMM est fortement polydispersé.

Le tableau suivant nous donne les viscosités intrinsèques pour deux exemples concernant les copolymères 19 et 29.

Tableau IV (bis)

	Cop 19	Cop 29
PS tronc	61	26
PS extrait	63	26
Cop brut	60	40,5
Cop purifié	65,5	41

2) - Recherche de l'homopolyméthacrylate

Du produit purifié au cyclohexane, nous avons essayé sans succès d'extraire par l'acétonitrile à chaud l'homopolyméthacrylate.

Sur un mélange de copolymère et de PMM, obtenu par dissolution dans un solvant commun et par précipitation, nous arrivons par cette même méthode, à extraire le PMM. On peut donc conclure à l'absence d'homopolyméthacrylate dans le copolymère.

D'autre part, à titre de vérification, par précipitation fractionnée d'une solution de copolymère (1 g/50 cm^3) dans un mélange un à un de benzène et chlorobenzène, par la ligroïne, nous n'avons pas trouvé non plus d'homopolyméthacrylate, lorsque nous nous plaçons à un γ de précipitation de 0,42 pour lequel il précipite normalement.

C. COMPOSITION DES COPOLYMERES

Si le taux de conversion du styrène est supposé égal à 100 %, il est possible de calculer la composition approchée des copolymères séquencés par les relations suivantes :

$$\% \text{ de PS} = \frac{a\,(1 - t)}{c - at} \qquad \% \text{ de MM} = \frac{c - a}{c - at}$$

où a = quantité en g de styrène engagé
b = " " " de méthacrylate de méthyle engagé
c = " " " de copolymère brut obtenu
t = taux d'homopolystyrène formé, compté par rapport au PS.

Nous avons déterminé de façon plus précise la composition par la méthode d'absorption UV (11).

Le polystyrène possède un maximum d'absorption à 2690 A°, alors que le méthacrylate n'absorbe pas à cette longueur d'onde.

Les mesures sont faites avec des solutions de polymère dans le chloroforme à faible concentration, par spectrophotométrie.

La méthode est applicable aux copolymères séquencés et statistiques. Dans le tableau V, nous avons donné la composition, en poids exprimé en % de styrène, de ces copolymères.

D. MASSE MOLECULAIRE DES COPOLYMERES SEQUENCES

La masse moléculaire de la première séquence PS a été déterminée par viscosité et osmométrie, sur le prélèvement du copolymère.

Dans la mesure où le rapport $\frac{Mw}{Mn}$ de la première séquence est voisin de 1, (ce qui est le cas pour les copolymères étudiés, sauf le copolymère 19), nous pouvons calculer une masse Mn pour le copolymère, à partir de sa composition.

Prenons, par exemple, le copolymère 29, dont le tronc PS a un Mn de ≃ 50.000. Sachant que le copolymère purifié a une composition de 42 % de PS, nous pouvons calculer le PM de la séquence PMM, c'est à dire $50.000 \cdot \frac{58}{42} \simeq 70.000$. D'où un PM calculé pour le copolymère égal à $50.000 + 70.000 = 120.000$.

Par ailleurs, la masse moléculaire en nombre, Mn pour le copolymère a été déterminée par osmométrie, ce qui permet une comparaison avec la valeur obtenue par le calcul précédent.

Ainsi, pour le même copolymère 29, le Mn, mesuré par osmométrie, est de 149.000. On obtient une concordance satisfaisante entre les deux valeurs.

Nous avons résumé l'essentiel de ces résultats au tableau V.

Tableau V - Copolymères séquencés et statistiques

Composition et PM

Copolymère	Composition % PS	tronc	Mw viscosité	Mn osmométrie	Copolymère	
					Mn calculée	Mn osmométrie
Cop 19	39	PST 19	172.000	90.000	442.000	330.000
Cop 20	35	PST 20	190.000	160.000	540.000	515.000
Cop 21	48	PST 21	215.000	200.000	445.000	500.000
Cop 29	42	PST 29	50.000	49.000	120.000	149.000
Cop 30	43	PST 30	51.000	48.000	119.000	136.000
R - 45	45					
R - 46	43					

DEUXIEME PARTIE

PLASTIFICATION SPECIFIQUE DES POLYMERES

A. INTRODUCTION

On désigne habituellement par plastifiant, une substance pouvant être ajoutée à un polymère afin d'en améliorer entre autres, la souplesse, la flexibilité, l'extensibilité, et la tenue à froid (12 et 13).

L'addition d'un plastifiant à une résine se traduit par deux effets importants : une réduction de la viscosité du milieu, accompagnée d'une baisse du point de transition vitreuse (Tg) (14).

Son action peut s'expliquer de façon simplifiée en admettant que le plastifiant provoque une diminution des forces de liaisons intermoléculaires des polymères, et en particulier des forces existant entre groupements polaires.

Un plastifiant doit donc avoir une certaine polarité, pour remplacer les liaisons polymère - polymère par des liaisons moins fortes polymère - plastifiant - polymère.

Par ailleurs, un bon plastifiant doit posséder un certain nombre de qualités supplémentaires (15), parmi lesquelles on peut noter

- une volatilité réduite
- une bonne stabilité thermique
- l'insolubilité dans l'eau, etc...
- une bonne résistance à la saponification

Ceci étant, il doit former avec la résine une solution vraie dans laquelle il migre le moins possible, en assurant

- de bonnes propriétés mécaniques
- une bonne tenue au froid. Etc...

Il est bien évident qu'aucun plastifiant ne peut réunir toutes ces propriétés. Dans notre recherche préliminaire des plastifiants, nous retiendrons comme principal critère, la compatibilité entre plastifiant et polymère.

En effet, pour notre couple de polymères, nous devons avant tout rechercher les plastifiants spécifiques ; en d'autres termes, nous devons trouver un plastifiant compatible avec l'un des polymères, et incompatible avec l'autre.

B. RECHERCHE DES PLASTIFIANTS SPECIFIQUES

La littérature concernant les plastifiants nous a donné quelques précisions sur la compatibilité entre plastifiant et polymère.

La table des plastifiants (18) énumère une vingtaine de plastifiants plus ou moins spécifiques du PS et du PMM.

Une recherche qualitative sur une dizaine de plastifiants cités et disponibles, pour un rapport plastifiant - polymère 5/1, permet de faire une sélection parmi les plastifiants, et d'éliminer ceux qui ne sont pas absolument spécifiques.

On dit que le plastifiant est compatible avec le polymère, si l'on obtient après chauffage, une masse homogène et transparente.

On dit qu'il est incompatible, si l'on a formation de deux phases, dont l'une est le plastifiant ne contenant que très peu de polymère, et l'autre le polymère inchangé ou très peu gonflé.

Finalement, nous n'avons retenu que trois plastifiants :

- le Di isobutyl azélate
- le Butoxy éthyl stéarate } spécifiques pour le PS
- le Pluronic L 64 spécifique pour le PMM

Le tableau VI donne les caractéristiques de ces plastifiants.

Tableau VI - Caractéristiques des plastifiants

Nom	Formule	PM	Indice 25° C	PF. C°	Nom Commercial et Fournisseur
Di isobutyl azélate	$\left[(CH_3)_2CH\ CH_2\ OCO\right]_2 (CH_2)_7$	300	1,4351	- 80°	Hallco 3880 C.P. Hall Co. of Illinois
Ethylène glycol mono cétyl Ether Stéarate	$(CH_3)(CH_2)_{16}\ COOC_2\ H_4\ OC_4\ H_9$	388	1,446	15-17° C	KP 23 F.C.M. Corporation
Polyoxypropylène glycol oxyde d'éthylène	$HO\ (C_3\ H_6\ O)_a$ $(C_3\ H_6\ O)_b\ (C_2\ H_4\ O)_c\ H$ $a + c = 80\ \&\ C_2\ H_4\ O$	8000	1,46	45° C	Pluronic L 64 Wyandotte Chemical Corp.

C. COMPATIBILITE PLASTIFIANT - POLYMERE

La compatibilité entre plastifiant et polymère dépend de certains facteurs (16 et 17) :

- la nature du plastifiant
- les groupements chimiques du plastifiant
- la nature du polymère

Il nous faut maintenant préciser les domaines de compatibilité entre le plastifiant et le polymère.

Rappelons qu'à ce point de vue, il existe deux classes de plastifiants (19) :

- les plastifiants miscibles en toutes proportions avec le polymère
- les plastifiants à miscibilité limitée qui comprennent en particulier les plastifiants polymères.

1) - Domaine de compatibilité entre plastifiant et polymère

Nous étudierons la compatibilité entre plastifiant et polymère en déterminant la compatibilité au moyen des films formés par leurs mélanges. Pour ce faire, on prépare une solution de polymère dans du chloroforme, de façon à avoir une concentration de 2 g/100 cm^3.
On y rajoute un volume déterminé de solution du plastifiant dans le chloroforme, de façon à obtenir un certain taux de plastifiant par rapport au polymère. La solution est évaporée sur du mercure.

- si le film est trouble et exsude du plastifiant, nous pourrons dire que le plastifiant est pour cette concentration incompatible avec le polymère.

- si au contraire, le film est parfaitement clair, et si en plus aucune exsudation de plastifiant ne se produit, nous dirons que le plastifiant est compatible avec le polymère pour cette concentration.

Il est à remarquer que cette technique s'applique bien à notre cas, car les indices de réfraction des plastifiants (tableau VI), et des polymères (1,59 pour le PS et 1,48 pour le PMM), sont très différents.

L'ensemble de ces résultats est porté dans le tableau VII, où nous avons exprimé les domaines de compatibilité en % par rapport à la séquence à plastifier.

Nous constatons que nous avons les deux types de plastifiants déjà cités plus haut :

- le Di isobutyl azélate, plastifiant miscible en toutes proportions.
- le Butoxy éthyl stéarate, et le Pluronic L 64, plastifiants à miscibilité limitée.

On remarque également que le copolymère non plastifiable admet quelques % de plastifiant, ce qui signifie que nos plastifiants ne sont pas absolument spécifiques. Cette constatation se révèlera très importante lors de l'étude des propriétés mécaniques.

2) - Influence du PM sur la compatibilité plastifiant - polymère

Nous pouvons nous demander comment varie la limite de compatibilité dans le cas d'un plastifiant à miscibilité limitée, lorsque le PM de l'homopolymère varie. Nous avons étudié cette influence pour le système PMM - PL 64.

La figure 6 montre que cette limite supérieure de compatibilité décroît lorsque le PM augmente.

3) - Influence du plastifiant sur la compatibilité du mélange des deux homopolymères.

Il est important de déterminer, si la présence d'un plastifiant spécifique dans un mélange des homopolymères peut avoir un rôle sur la compatibilité du mélange.

Tableau VII - Domaine de compatibilité entre Résine et plastifiant

			Domaine de compatibilité exprimé en % par rapport à la résine à plastifier	Taux de limite de plastifiant en % pour la résine non plastifiée
Plastification du PS	Butoxy éthyl stéarate	PS 48	0 - 55	6
		PMM 18		
		Cop 21	0 - 50	
		R - 45	0 - 45	
	Di isobutyl azélate	PS 48	miscible en toutes proportions avec la résine	10
		PMM 18		
		Cop 21		
		R - 45		
Plastification du PMM	Pluronic L64	PS 48		2
		PMM 18	0 - 90	
		Cop 21	0 - 100	
		R - 45	0 - 75	

N.B. Dans le cas des copolymères, le domaine de compatibilité est déterminé par rapport à la séquence à plastifier. Le taux en % de cette séquence est directement donné par la composition du copolymère. (Tableau n° 5)

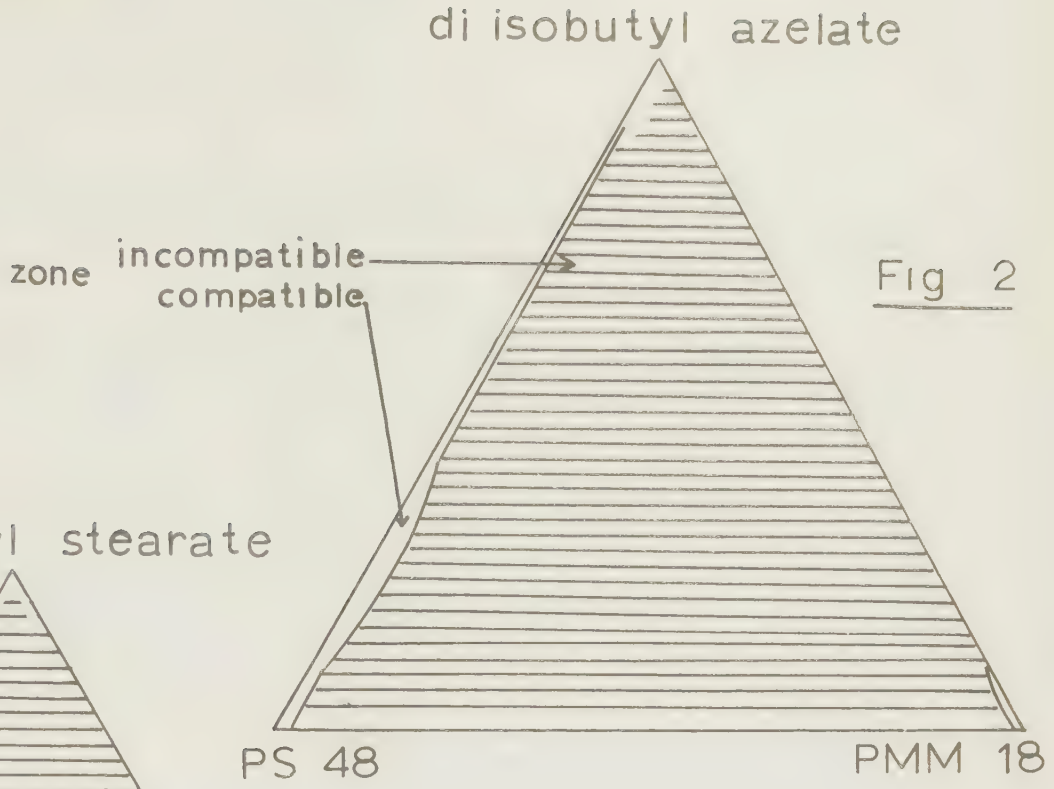


Fig 2

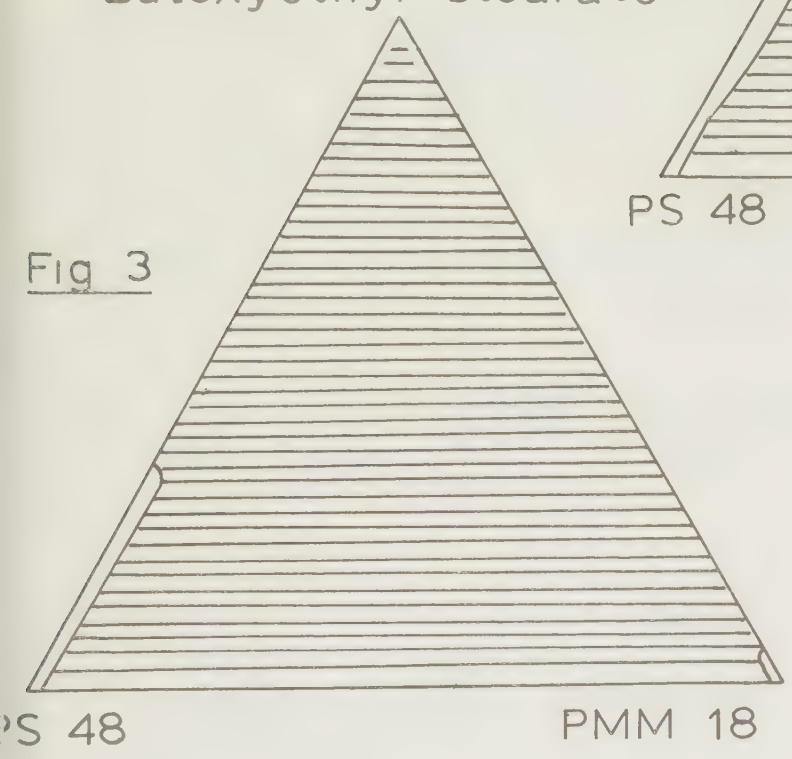


Fig 3

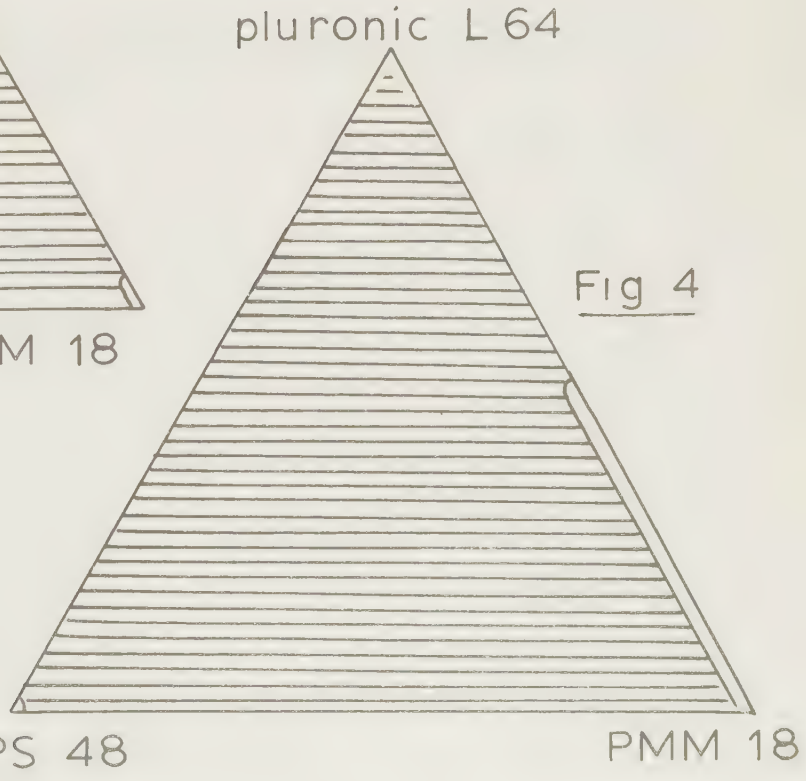


Fig 4

COMPATILIBITE HOMOPOLYMERES - PLASTIFIANT

Dans ce but, nous avons établi des diagrammes triangulaires de compatibilité, où les trois sommets représentent respectivement le PS, le PMM et le plastifiant.

Les figures 2 à 4 montrent que pour les trois plastifiants étudiés, aucun ne modifie considérablement la compatibilité entre les deux polymères.

La figure 5 nous donne, à titre de comparaison, un diagramme établi avec un plastifiant commun des deux homopolymères, le phtalate de butyle. Aux fortes concentrations, ce plastifiant peut rendre compatible un mélange des deux homopolymères, contrairement aux plastifiants spécifiques.

D. COMPATIBILITE PLASTIFIANT - COPOLYMERE

Nous pouvons déterminer la compatibilité entre plastifiant et copolymère, de la même façon que précédemment.

Les résultats concernant le domaine de plastification entre plastifiant et copolymère, sont donnés dans le tableau VII, où le taux de plastifiant est exprimé en % par rapport à la séquence plastifiée.

Deux cas sont à considérer :

1) Compatibilité plastifiant - copolymère séquencé

D'après les résultats du tableau VII, il semble que le copolymère séquencé 21 se comporte comme un mélange de deux homopolymères.

2) Compatibilité plastifiant - copolymère statistique

On remarque que le copolymère statistique R 45 a une compatibilité limite inférieure à celle de l'homopolymère plastifié correspondant.

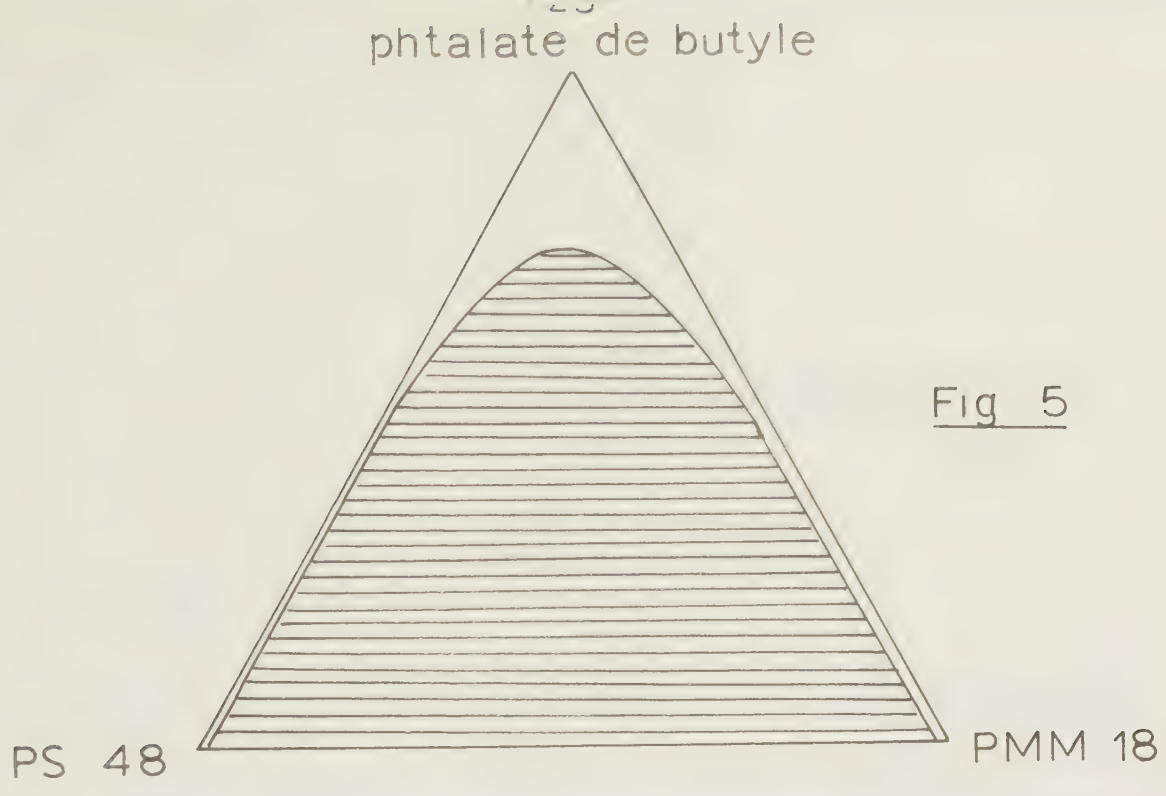


Fig 5

COMPATILIBITE HOMOPOLYMERES - PLASTIFIANT

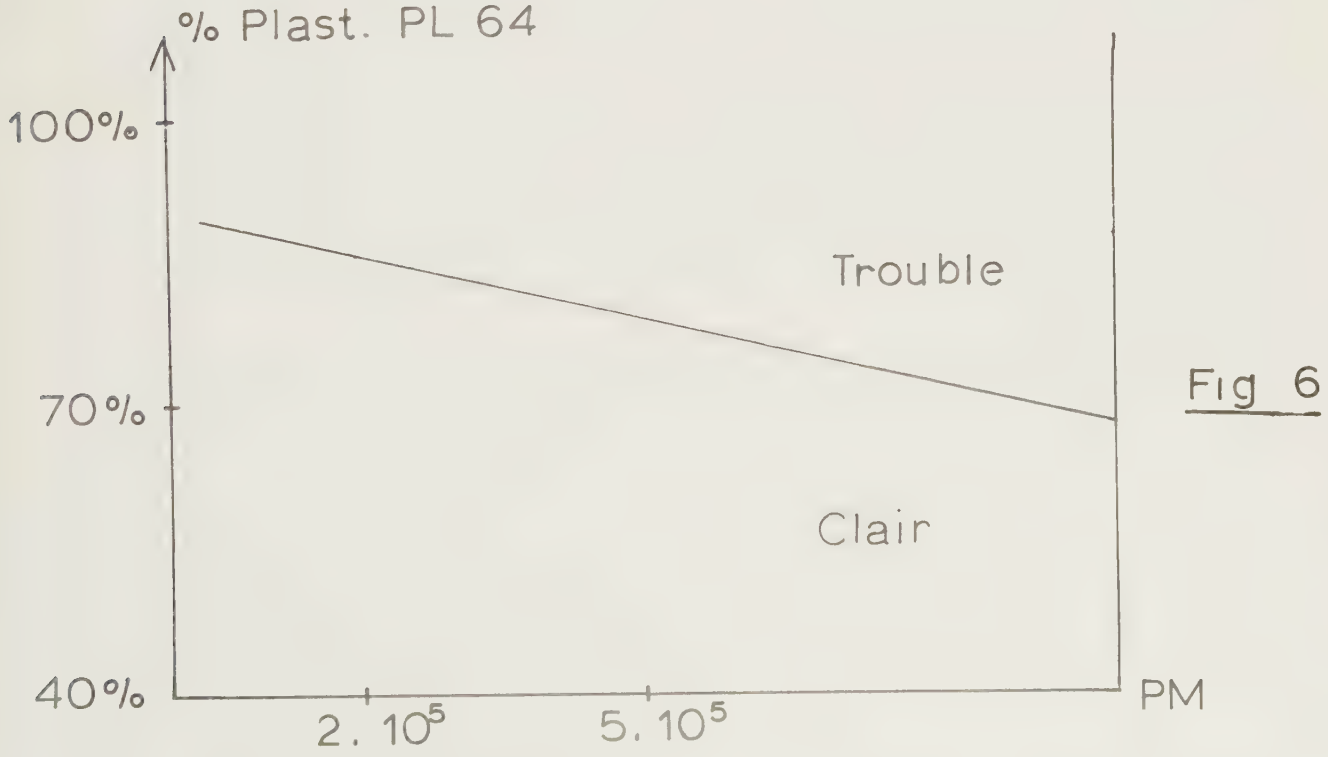


Fig 6

NFLUENCE DU PM SUR LA LIMITE DE COMPATILIBITE

TROISIEME PARTIE

ETUDE DE LA COMPATIBILITE

Les diagrammes dits de "compatibilité" fournissent une base pour l'étude des propriétés mécaniques de tels systèmes ternaires.

Ils permettent une représentation commode de l'ensemble des mélanges ayant même valeur pour une certaine propriété, par exemple la résistance au choc.

C'est grâce à cette méthode que KOHLER (20) a pu établir certaines corrélations entre la morphologie et les propriétés mécaniques, notamment la résistance au choc.

Ils permettent de plus, de prévoir en première approximation la granulométrie des mélanges, et de délimiter les zones intéressantes pour la résistance au choc.

CHAPITRE I

DEFINITION ET ETUDE DE LA COMPATIBILITE

A. DEFINITION

Du point de vue thermodynamique, un mélange de polymères est considéré comme incompatible quand,à l'équilibre, il se sépare en au moins deux phases.

La vérification expérimentale des théories thermodynamiques de la compatibilité des polymères est généralement plus complexe que ne le laisse prévoir cette définition.

- La notion de phase elle-même est mal cernée : Pour un mélange finement divisé, à partir de quelle dimension est-il légitime d'appliquer le concept de phase ?

- En raison de la nature macromoléculaire des constituants du mélange, la viscosité du milieu peut être telle que l'équilibre nécessite un temps très long. Aussi ne serons-nous jamais à l'équilibre thermodynamique à l'état solide.

- Nous donnerons donc à la notion de compatibilité un sens relatif caractérisé dans notre cas par la seule indication de l'échelle d'observation.

B. ETUDE

Les polymères de structure chimique différente sont généralement incompatibles. Ce phénomène, étudié expérimentalement (21), a été confirmé par des considérations théoriques (22 - 24).

La présence d'un solvant commun aux différents constituants du mélange peut modifier quelque peu les limites des intervalles de compatibilité, mais surtout permet de réduire le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre.

Différentes techniques permettent d'étudier la compatibilité de mélanges de polymères à l'état solide, ou à l'état liquide (1), (21), (25 - 27) ; elles reposent sur le fait qu'on est en présence de deux phases. Parmi ces techniques, on distingue :

- l'étude de la démixion en solution (1) et (34)
- la mesure de la température de transition vitreuse (32 - 36)
- l'étude des propriétés mécaniques : module d'élasticité, allongement à la rupture, résistance au choc (37)
- la mesure du volume spécifique, des chaleurs de mélange des polymères (38)
- l'examen par transparence et par microscopie (37) de films obtenus par évaporation à partir de mélanges de polymères dissous.

Lorsque les polymères sont incompatibles et qu'ils ont des indices de réfraction différents, les films obtenus par cette méthode sont troubles (21), (39 - 41).

C. METHODE UTILISEE

Nous avons retenu la méthode qui consiste à examiner et à évaluer la transparence des films obtenus à partir de mélanges de polymères.

Cette méthode n'est utilisable que si les indices respectifs des polymères sont nettement différents et si les quantités des constituants sont du même ordre de grandeur. Elle est donc bien applicable à notre cas, étant donné que les polymères ont des indices bien différents (1,59 pour le PS, 1,48 à 1,52 pour le PMM), de même que les plastifiants (Voir tableau VI).

De façon conventionnelle, nous considérons l'apparition d'un trouble comme critère d'immiscibilité.

Si les films sont observés en lumière naturelle, soit à l'oeil nu, soit au microscope ordinaire ou à contraste de phase, la longueur d'onde de la lumière utilisée λ sera l'unité définissant l'hétérogénéité du milieu.

Ainsi, un film dont la taille des hétérogénéités est négligeable par rapport à λ ,apparaîtra comme clair et homogène ; le même film pourra nous apparaître hétérogène si nous l'observons, par exemple, en microscopie électronique, où la longueur d'onde λ' utilisée est beaucoup plus petite que λ.

En conséquence, la notion de compatibilité, telle que nous l'appliquons ici, est donc une notion toute relative, caractérisée par l'indication de la méthode d'observation. Dans notre étude, les films seront observés à l'oeil nu et en microscopie ordinaire, et à contraste de phase : dans ces conditions, la limite de l'hétérogénéité sera de l'ordre de λ , longueur d'onde de la lumière utilisée.

1) - Préparation des films

Les mélanges de polymères et de copolymères sont préparés par dissolution dans un solvant commun, de façon à obtenir une concentration finale de 2 g par 100 cm^3. Eventuellement, on rajoute une quantité déterminée de solution de plastifiant.

La solution est évaporée sur du mercure, à l'intérieur d'un anneau de téflon. L'évaporation se fait à température ambiante, sous pression ordinaire, en quelques heures. Cette durée d'évaporation est insuffisante pour provoquer la séparation complète en deux phases, et entraîne la formation de films duplex.

Le film ainsi obtenu est observé à l'oeil nu, par transparence, puis en microscopie ordinaire, et à contraste de phase avec un grossissement de 600.

Trois cas peuvent se présenter :

1) Le film est trouble à l'oeil nu ; au microscope il révèle une granulométrie grossière très contrastée. Nous disons que le mélange est incompatible.

2) Le film est légèrement trouble à l'oeil nu ; il est irisé, bleu par transparence, jaune par réflexion. En microscopie, nous observons une très fine dispersion, peu contrastée. Le mélange est à la limite du domaine compatible et incompatible.

3) Le film est clair en observation directe, et en microscopie. Conventionnellement, nous qualifions ce film de "compatible".

2) - Influence du solvant sur la granulométrie des films

Comme l'aspect et la structure des films dépendent, dans une certaine mesure, de la nature du solvant utilisé, et de la durée d'évaporation, étudions ces paramètres.

Pour un mélange incompatible constitué de 50 % de PS et 50 % de PMM, nous avons étudié l'influence de la nature du solvant sur la granulométrie du film obtenu, dont l'épaisseur est de l'ordre de 100 μ .

Dans le tableau VIII sont notés les principaux résultats.

Tableau VIII

Solvant	P Eb C°	Durée d'évaporation	Aspect au microscope
$CHCl_3$	61	1,5 h	dispersion moyenne
Benzène	80	4	" fine
DMF	152-154	4 sous vide	" très fine

L'influence de la durée d'évaporation a été déterminée sur un mélange de 65 % de PS 27 et 35 % de Copolymère 29 dans le chloroforme.

Nous avons choisi cette composition, car nous nous trouvons ici en présence d'un mélange qui se situe à la limite des domaines compatible et incompatible. Nous devrions dans ces conditions mieux saisir les variations de la structure, lorsque la durée d'évaporation varie

Nous avons évaporé de façon très rapide, en 20 minutes environ sous vide, puis de façon normale, comme indiqué plus haut (Page 29

Pour des durées d'évaporation plus longues, nous avons augmenté la quantité de solvant. Enfin, pour avoir un temps d'évaporation très long, de deux jours environ, nous avons évaporé notre solution sous tension de vapeur de chloroforme, dans une enceinte partiellement aérée.

La comparaison des différents films ne montre, du point de vue de la structure, aucune différence notable.

L'ensemble de ces résultats met en relief le rôle essentiel de la nature du solvant sur la structure des films obtenus. Par contre, la durée d'évaporation, pour un solvant déterminé, ne modifie pas la structure.

3) - Influence du solvant sur la limite de compatibilité

Si, comme nous venons de le voir, le solvant modifie la taille de la dispersion, on peut penser qu'il fait également varier la limite de compatibilité entre un copolymère et un homopolymère.

Le tableau IX montre en effet que la limite de compatibilité entre le copolymère 29 et le PS 27 varie avec la nature du solvant utilisé pour la préparation des films.

Tableau IX

Solvant	$CHCl_3$	THF	φ -H	φ-CH_3	φ-Cl	m Xylène
P Eb C°	61	65	80	111	132	139
Limite de compatibilité en % de Cop 29	47,5	65	65	42,5	52,5	57,5

Nous voyons que pour les cas extrêmes (toluène et benzène), la différence entre les limites de compatibilité peut atteindre 12,5 %. Il importe donc de fixer une fois pour toutes le solvant utilisé pour la préparation des films. Tout au long de cette étude, nous avons utilisé le chloroforme.

La reproductibilité de ces mesures est assez bonne. En effet, nous avons déterminé, par trois fois, la limite entre le copolymère 29 et le PS 27, avec le chloroforme comme solvant. L'erreur sur la limite est inférieure à 2,5 %.

4) - Influence du traitement thermique

Une série de films, dont l'épaisseur est toujours d'environ 100 μ, placée entre deux lames de verre, a subi différents traitements thermiques :

- deux jours à 70° C
- un jour à 105° C
- trois heures à 170° C

La comparaison des clichés des microphotographies prises à chaque stade du traitement thermique, montre que ce traitement est sans effet sur la structure.

5) - Conclusion

Nous constatons que la nature du solvant joue un grand rôle dans la structure des films; par contre, la durée d'évaporation du [illegible] ou même un traitement thermique du film obtenu ne modifie pas sa structure.

Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que la structure d'un film est déjà établie au moment où la quantité de solvant est telle que l'ensemble soit au Tg à température ordinaire.

D. MELANGES COMPATIBLES

MOLAU a établi que l'addition de copolymère à deux homopolymères peut provoquer une dispersion plus fine, que l'on pourra considérer comme "compatible" suivant notre définition (1), (20), (43-45), (51-53).

Grâce aux copolymères séquencés, nous disposons donc d'un moyen commode pour obtenir des alliages de polymères dont l'état de dispersion puisse être ajusté.

L'établissement des diagrammes de "compatibilité" de tels systèmes nous permettra d'estimer l'état de la dispersion pour chaque composition des mélanges.

E. PROBLEMES DE LA REPRESENTATION GRAPHIQUE

1) - Choix de la représentation

Pour l'étude de la compatibilité des systèmes ternaires, il est tout indiqué de prendre la représentation triangulaire classique, chaque sommet représente A, B, les deux homopolymères, et AB, le copolymère séquencé. Ces diagrammes permettent de connaître directement la composition des mélanges engagés, ainsi que leur nature.

Dans le cas particulier de notre étude, où nous plastifions spécifiquement une séquence par un plastifiant spécifique, P, nous aurons un système à quatre constituants A, B, AB, P.

Nous pouvons par exemple porter à partir de chaque point du diagramme de base A, B, AB, en cote verticale, la quantité de plastifiant correspondant à un taux déterminé par rapport à la concentration totale de la phase à plastifier dans le mélange.

Cette représentation est peu commode, car elle ne nous permet pas une comparaison entre les différents diagrammes.

Nous pouvons simplifier le problème en nous ramenant à trois constituants ; en effet, on peut considérer par exemple le constituant B plastifié à un taux déterminé comme un nouveau constituant. Il en sera de même pour le copolymère AB, que nous considérons comme un copolymère A(BP), dont la séquence B est plastifiée spécifiquement par le plastifiant P à un taux déterminé.

De cette façon, notre diagramme sera à nouveau représenté par un triangle équilatéral, dont les trois sommets seront respectivement A, BP, et A(BP). Cette représentation est d'autant plus justifiée que le plastifiant P est spécifique, et qu'il transformera B, résine dure en BP,"résine élastomère".

C'est la représentation que nous adopterons pour tous nos diagrammes de compatibilité, et de propriétés mécaniques.

Il nous reste encore à déterminer quelques propriétés géométriques de la représentation adoptée.

2) - Propriétés géométriques des diagrammes

') Mélanges sans plastifiant. Figure 7.

Les trois constituants sont A, B, AB. La droite Δ issue de AB coupe la base AB dans un rapport de composition identique à celui du copolymère. La droite Δ et toutes ses parallèles représentant le lieu des points où le rapport des compositions PMM/PS est constant, que le PS ou le PMM soient sous forme liée (copolymère) ou libre (homopolymère). Nous dirons que pour tous les points de Δ , nous avons même composition brute.

Fig 7

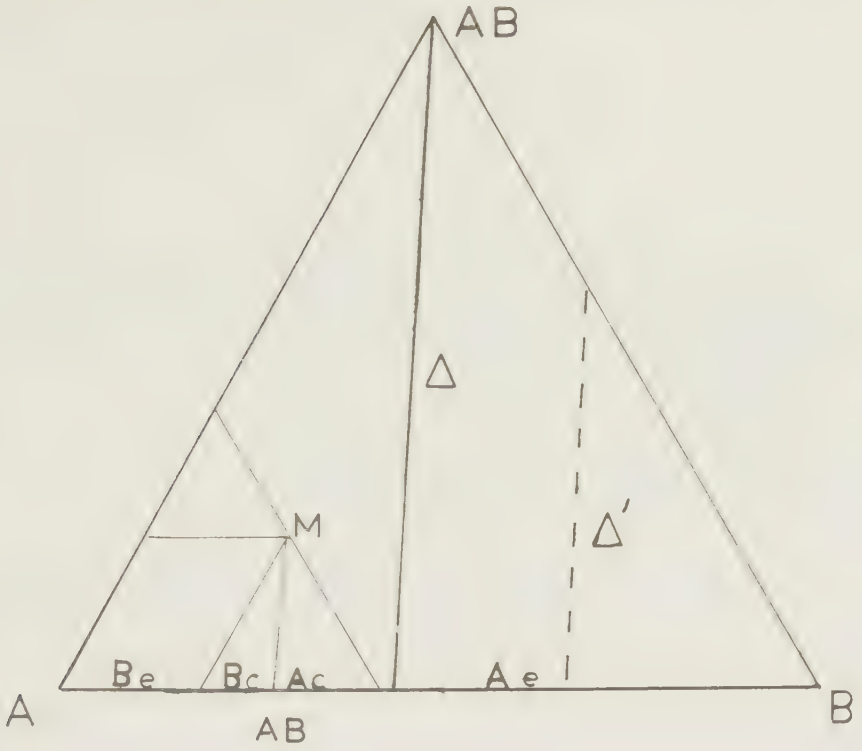
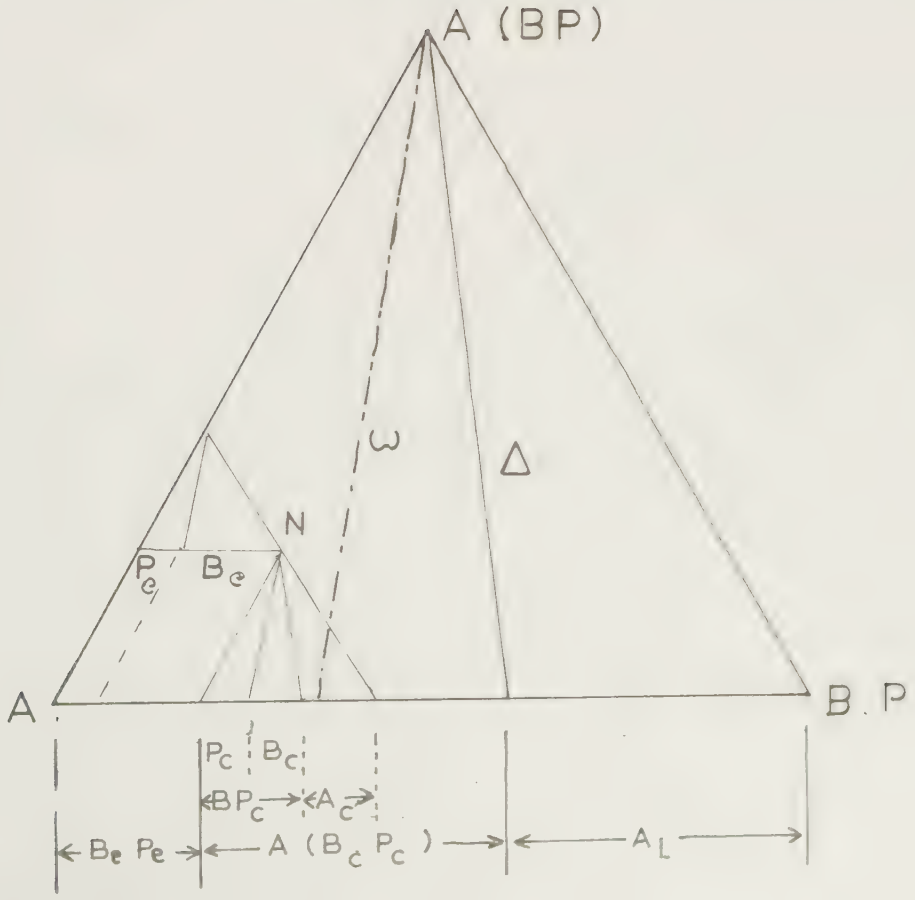

AB
Δ
Δ'
M
Be
Bc
Ac
Ae
A
AB
B

Fig 8


A (BP)
ω
Δ
N
Pc
Be
A
B.P
Pc
Bc
BPc
Ac
Be Pe
A (Bc Pc)
AL

La composition d'un mélange représenté par un point M quelconque du diagramme triangulaire s'obtient en traçant les droites passant par M et parallèles aux trois côtés. Nous obtenons sur le côté de base AB, trois segments proportionnels à la composition de M.

B_e : correspondant au % de B - homopolymère

A_e : correspondant au % de A - homopolymère

AB : correspondant au % de AB- copolymère.

La parallèle en M à Δ coupe le segment correspondant à la concentration de AB en deux segments correspondants à A et B liés dans le copolymère.

2) Mélanges plastifiés. Figure 8.

Les constituants sont A, BP, A (BP)

Nous définissons de nouveau une droite Δ le long de laquelle la composition brute est constante, coupant la base A BP dans un rapport $\frac{BP}{A}$ égal précisément à la composition du copolymère A (BP). On définit également une droite ω issue du sommet et divisant la base A BP dans le rapport $\frac{B}{P}$.

Comme dans le cas précédent, pour un point N quelconque du diagramme, nous pouvons déterminer la composition globale en traçant les parallèles nécessaires.

Nous obtenons trois segments :

A_e : quantité de A libre.

$B_e P_e$: quantité de BP libre ; la droite ω nous permet de calculer la quantité de plastifiant libre.

$A_c(B_c P_c)$: quantité de copolymère plastifié. On peut décomposer ce segment en trois autres : A_c, $(B_c P_c)$ à l'aide de Δ , puis B_c P_c à l'aide de ω , où P_c est la quantité de plastifiant qui plastifie le copolymère.

CHAPITRE II

COMPATIBILITE ET PLASTIFIANT SPECIFIQUES

DIAGRAMME DE COMPATIBILITE

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous étudierons l'influence de la plastification spécifique sur la compatibilité des mélanges ternaires.

Auparavant, nous rappellerons et complèterons les principaux résultats concernant l'étude de la compatibilité des systèmes ternaires sans plastifiant.

A. DIAGRAMME DE COMPATIBILITE SANS PLASTIFIANT

TOURNUT a étudié la compatibilité des copolymères avec les homopolymères correspondants. Dans le cas des mélanges d'un copolymère séquencé (contenant trois séquences), de masse moléculaire assez élevée, et de deux homopolymères, on a pu montrer que ces mélanges n'étaient compatibles pour de faibles teneurs en copolymère, que si celui-ci a une composition voisine de 50-50, et si les homopolymères ont des masses moléculaires faibles par rapport à celle du copolymère. Dans les mêmes conditions, un copolymère statistique conduit à des mélanges incompatibles.

Nous donnerons certains compléments aux résultats précédents.

1) - Influence de la structure du copolymère sur la compatibilité

Les figures 9 et 10 montrent l'influence de la structure du copolymère séquencé sur la zone de compatibilité pour deux homopolymères comparables. Le copolymère 8 bT est un copolymère triséquencé du type PMM/PS/PMM préparé par TOURNUT. Le copolymère 21 est à deux séquences, et en principe linéaire. La dissymétrie de la figure 9 semble dûe au fait que les séquences PMM sont "à l'extérieur", ce qui explique une compatibilité préférentielle avec le PMM.

Pour la figure 10, comme il fallait s'y attendre, on observe une zone de compatibilité plus symétrique.

2) - Influence du PM des homopolymères

Les figures 11 et 12 montrent l'effet de la variation du PM du PMM sur la zone de compatibilité, lorsque l'on passe d'un PM de 40.000 à un PM de 130.000. On constate que dans le cas d'un biséquencé, nous avons un comportement analogue à celui du triséquencé signalé par TOURNUT.

Les figures 10 et 21 nous donnent un exemple de la variation simultanée des deux homopolymères : l'augmentation du PM des deux homopolymères se traduit par une diminution de la zone de compatibilité.

Nous avons plus complètement étudié la variation de la limite de compatibilité entre le copolymère 21 et une vingtaine de PS de Mw compris entre 4.300 et 480.000. La figure 13 donne pour chaque valeur de Mw la teneur limite en copolymère 21, pour avoir un mélange encore compatible. Nous avons représenté en trait pointillé la zone intermédiaire.

Fig 9

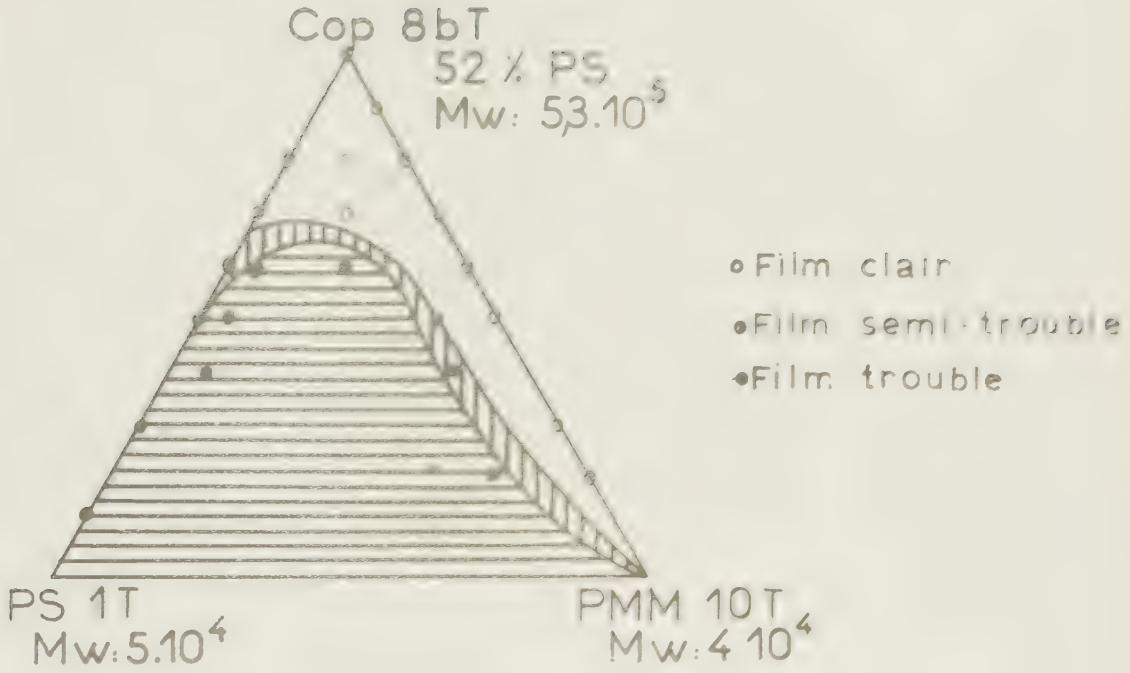
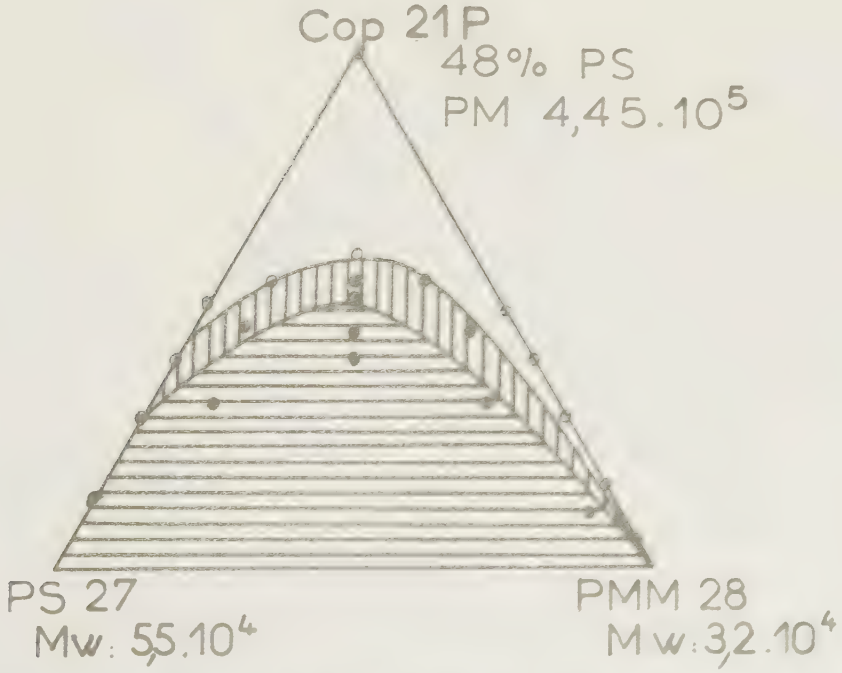


Fig 10



OMPATIBILITE HOMOPOLYMERES-COPOLYMERE SEQUENCE.

Fig 11

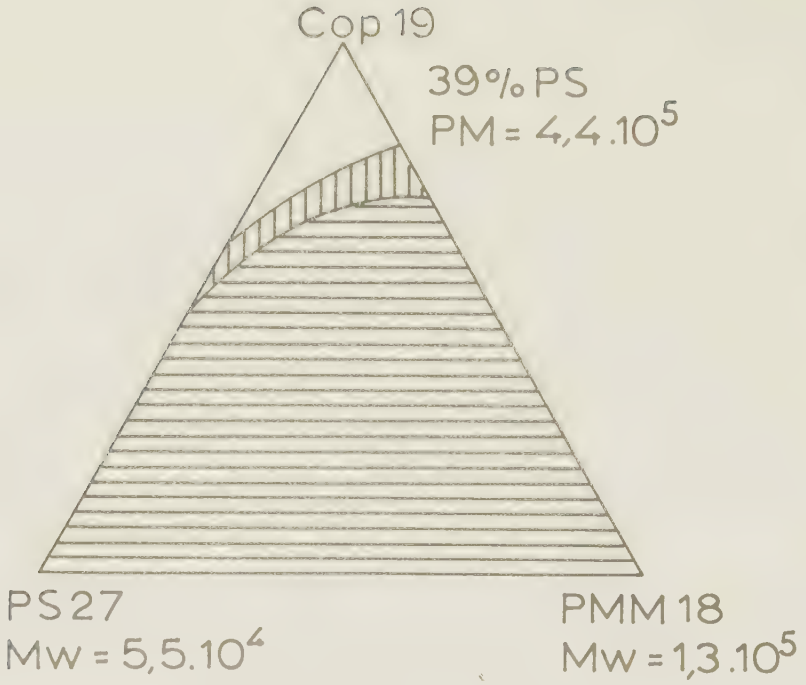
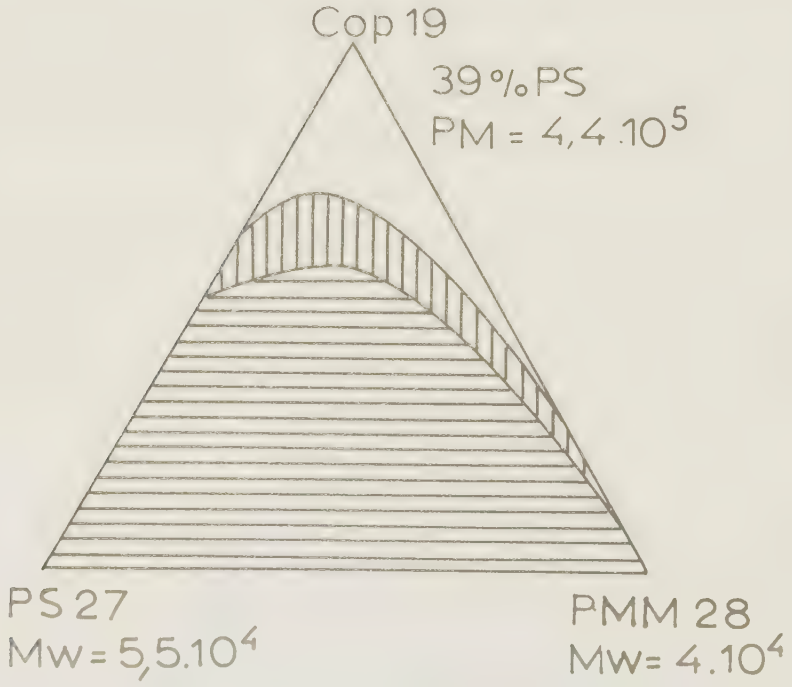

Cop 19
39% PS
PM = 4,4.10^5
PS 27
Mw = 5,5.10^4
PMM 18
Mw = 1,3.10^5

Fig 12


Cop 19
39% PS
PM = 4,4.10^5
PS 27
Mw = 5,5.10^4
PMM 28
Mw = 4.10^4

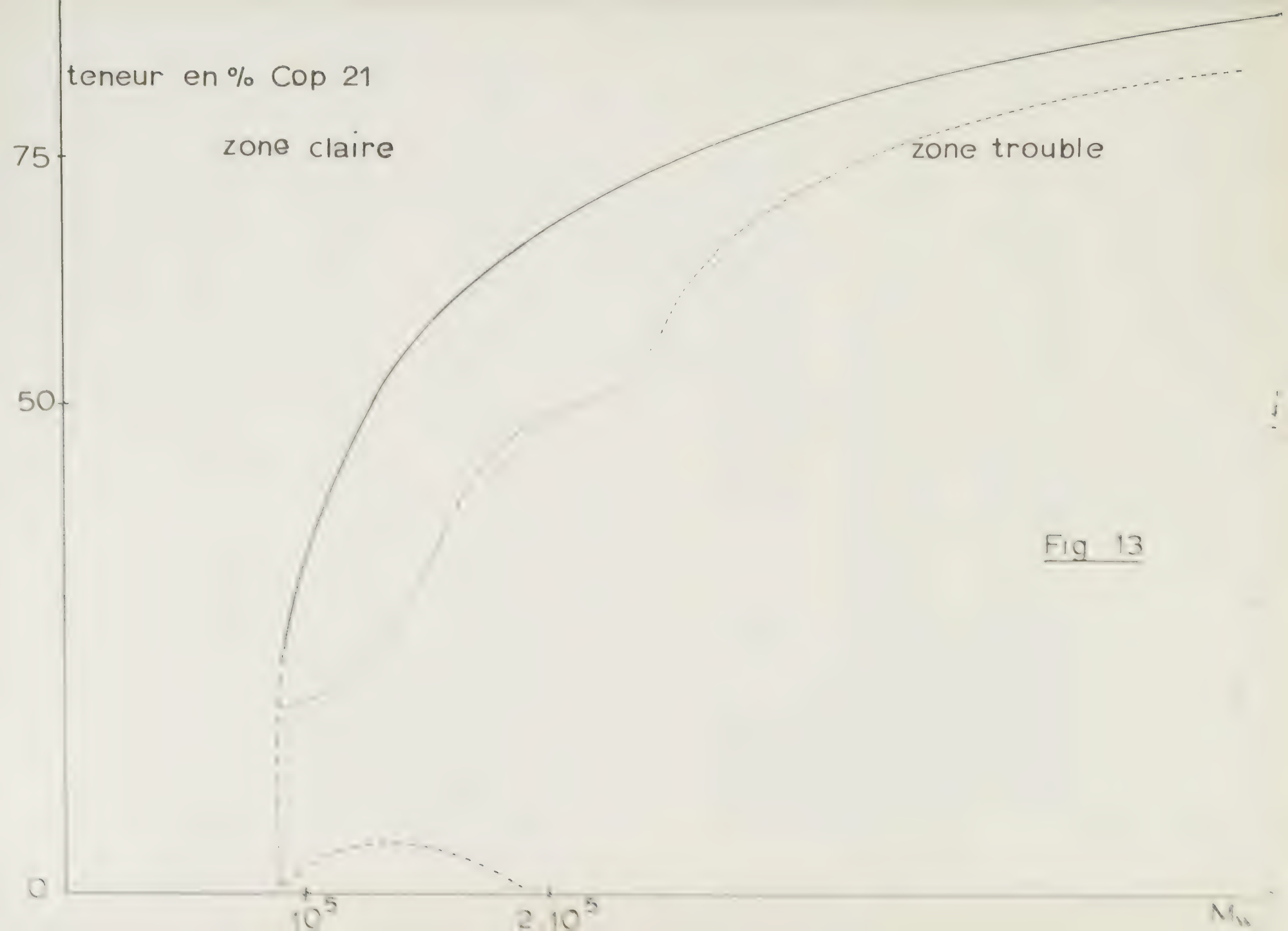


Fig 13

B. DIAGRAMME DE COMPATIBILITE ET PLASTIFIANT SPECIFIQUE

Il est également intéressant d'étudier l'influence de la plastification spécifique au point de vue de la compatibilité.

Un premier point important est à noter : quels que soient la nature et le taux du plastifiant, nous observons un effet "émulsifiant" lié à la présence simultanée du copolymère et du plastifiant. Ceci se traduit par une dispersion plus fine que dans le cas des diagrammes sans plastifiant. (voir annexe à la fin du chapitre).

Nous ferons varier successivement la nature et le taux du plastifiant ; nous rappelons que, conformément à nos conventions, nous considérons l'homopolymère plastifié comme un constituant indépendant ; de même pour le copolymère séquencé plastifié sélectivement sur une séquence.

1) - Influence de la nature du plastifiant

Considérons les figures 14, 15, 16. La première nous donne un diagramme de référence sans plastifiant.

Lorsque le PS est plastifié à 50 % sélectivement par le Di isobutyl azélate, la zone compatible augmente légèrement par rapport au diagramme sans plastifiant (figure 16). Par contre, la plastification par le Butoxy éthyl stéarate, à un taux de 50 % de la séquence PS, diminue la zone compatible.

On peut relier ces variations à la nature du plastifiant. Dans le cas du plastifiant à compatibilité limitée (Butoxy éthyl stéarate et Pluronic L 64), la zone de compatibilité diminue lorsque le taux de plastifiant augmente, jusqu'à disparaître lorsque nous atteignons la limite de plastification.

Dans le cas d'un plastifiant miscible en toutes proportions, on peut admettre un comportement analogue à celui d'un solvant commun, qui a pour effet d'augmenter la zone de compatibilité.

Fig 14

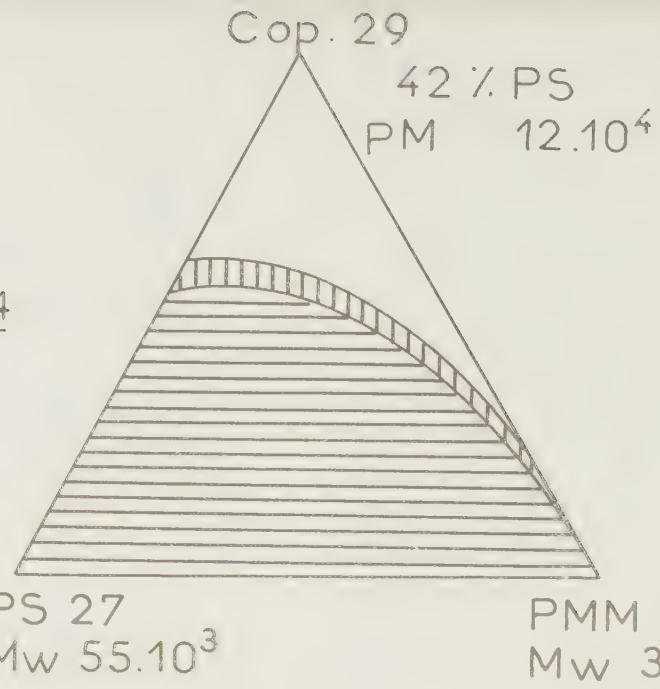


Fig 15

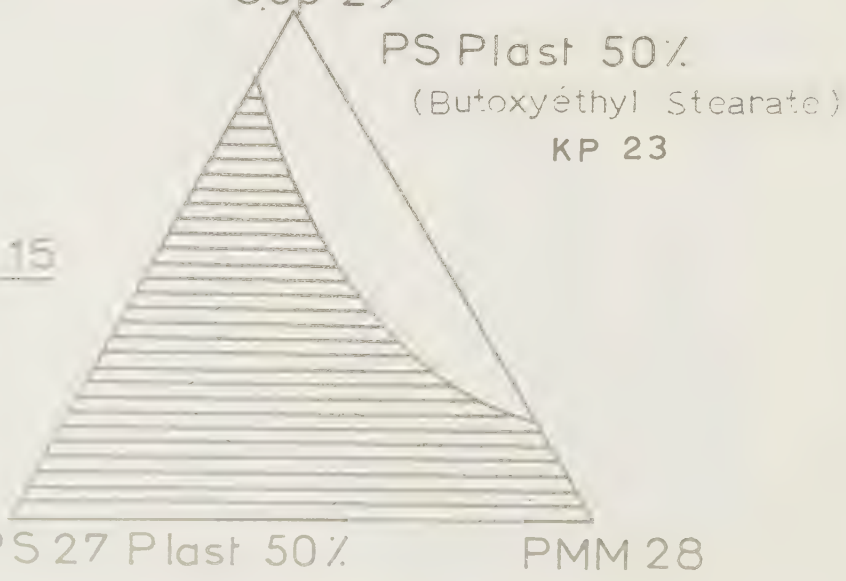
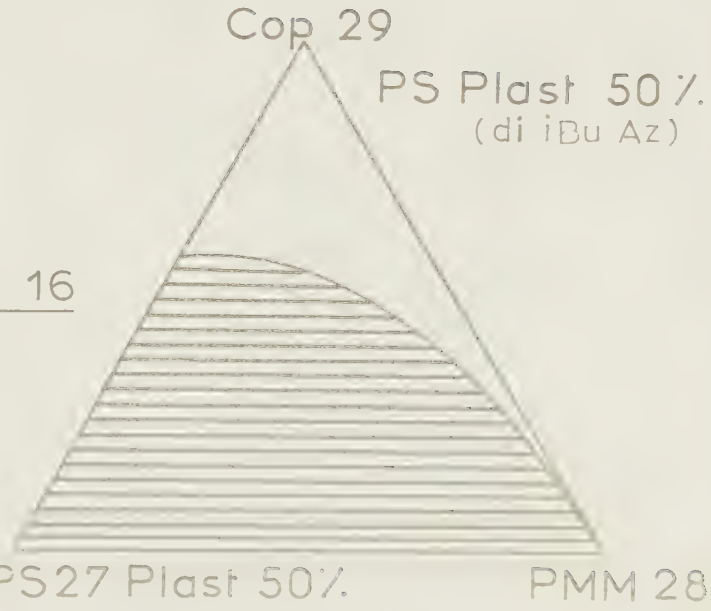


Fig 16



COMPATIBILITE : INFLUENCE DE LA NATURE DU PLASTIFIANT

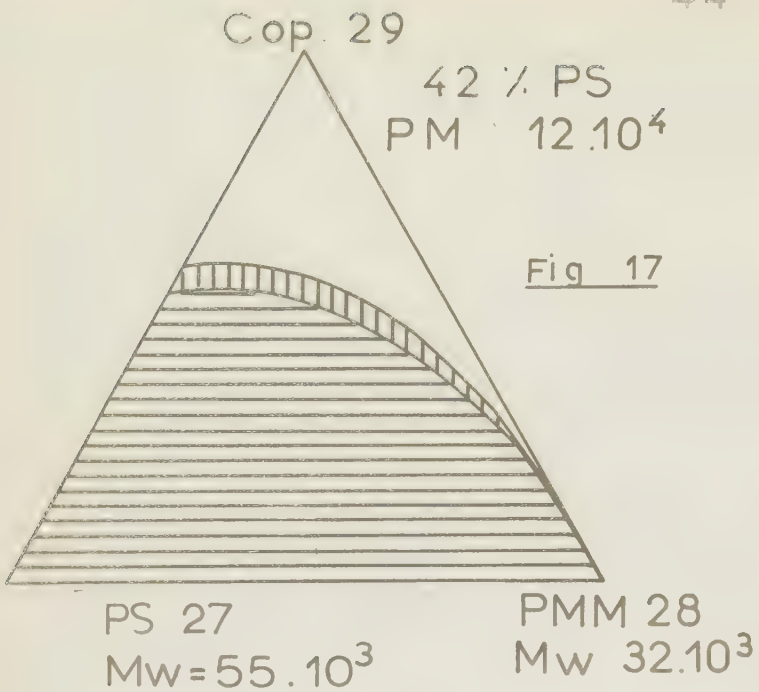


Fig 17

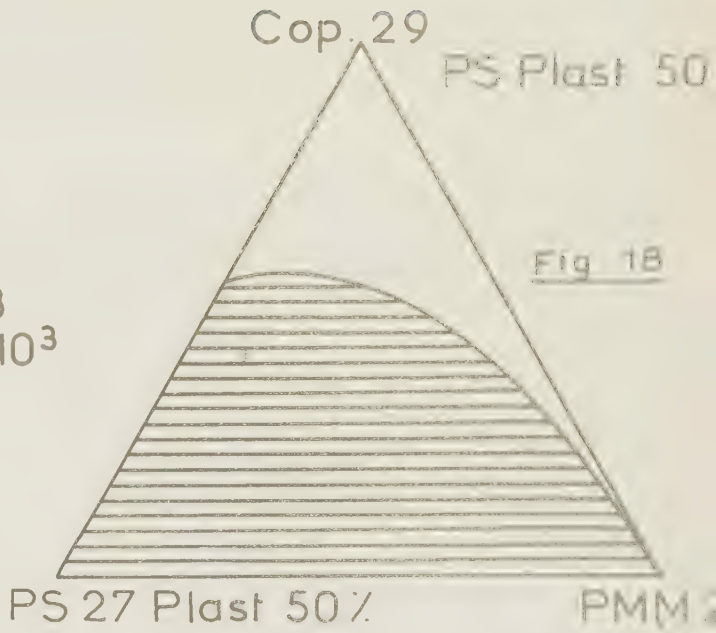


Fig 18

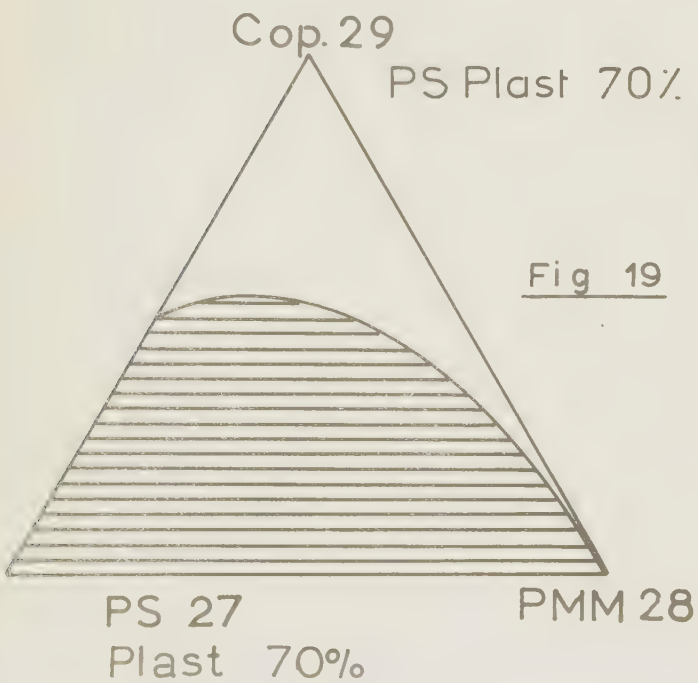


Fig 19

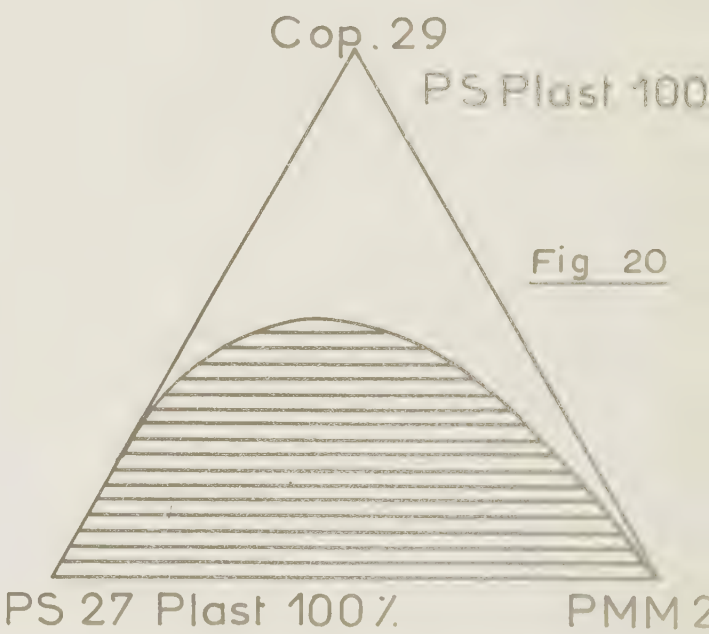


Fig 20

COMPATIBILITE : INFLUENCE DU TAUX DE PLASTIFIA

(Plastifiant : di-iBu-Az)

Nous avons vérifié d'autre part, que l'augmentation de la zone de compatibilité n'est pas dûe à un simple effet de dilution.

2) - Influence du taux de plastifiant

Nous devons distinguer le cas des plastifiants miscibles en toutes proportions, et celui des plastifiants à compatibilité limitée.

a) Plastifiant miscible en toutes proportions

L'augmentation du taux de plastifiant augmente la zone de compatibilité : figures 17 à 20. D'autre part, nous n'avons plus à proprement parler de zone intermédiaire. L'examen des films montre en effet une dispersion fine, pour l'ensemble de la zone incompatible du mélange. Nous retrouvons ici l'effet émulsifiant dû à la présence simultanée de copolymère et de plastifiant.

Cette augmentation de la zone de compatibilité est moins prononcée si le PM des homopolymères correspondants augmente (figures 21 à 23).

Afin de préciser ce point, nous avons étudié la variation de la limite de compatibilité, en fonction du PM de l'homopolymère correspondant. Nous avons pris le copolymère 21 et un taux de plastifiant de 20 %, 50 % et 100 % de Di isobutyl azélate.

Les résultats sont donnés dans le tableau X (page 49) et la figure 23 bis.

b) Plastifiant à compatibilité limitée

Dans le cas d'un plastifiant à compatibilité limitée, nous avons un effet opposé à celui du plastifiant solvant, sur la zone de compatibilité.

- Plastification du PMM : les figures 24 à 26 montrent que la plastification du PMM à des taux croissants diminue la zone compatible.

Fig 21

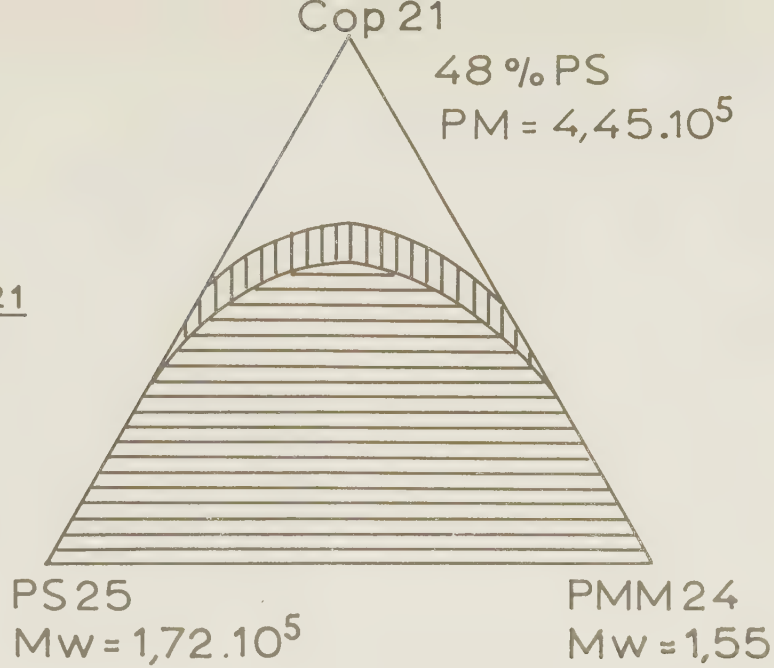


Fig 22

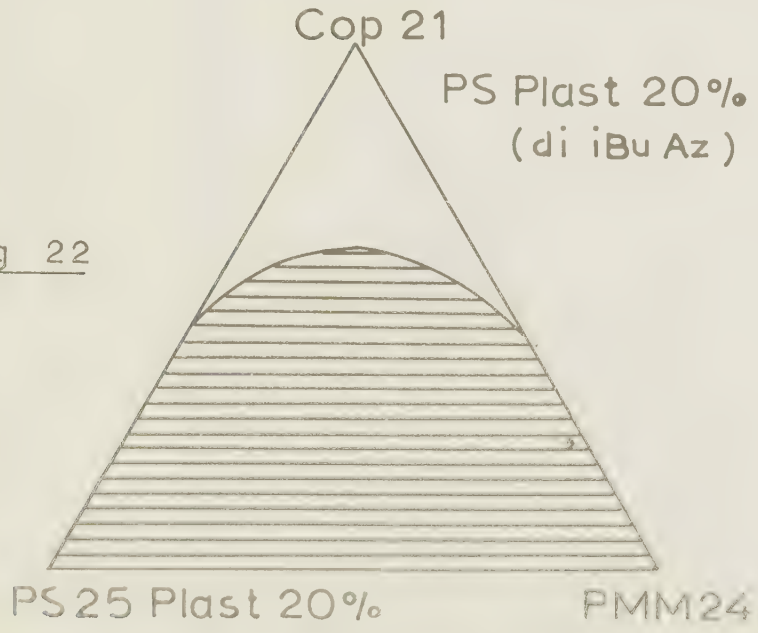
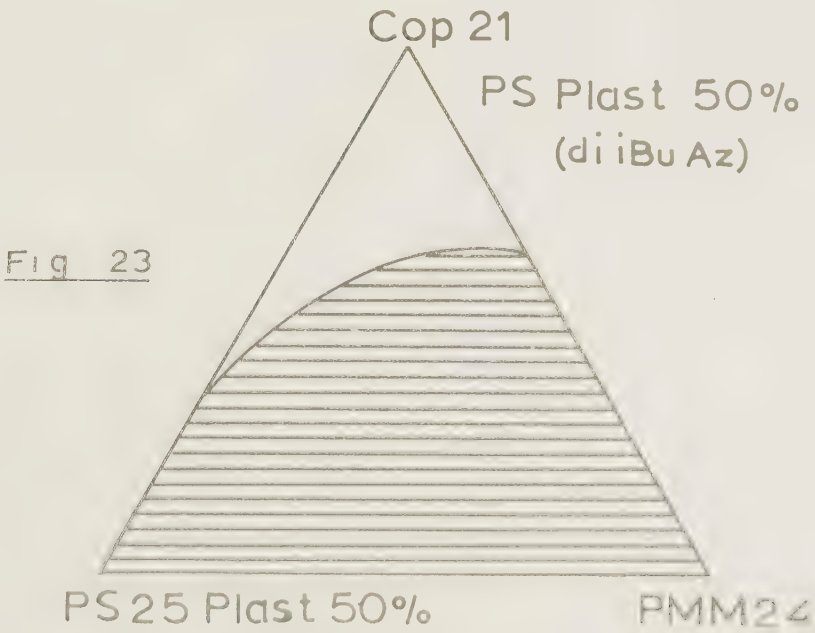


Fig 23



COMPATIBILITE : INFLUENCE DU TAUX DE PLASTIFIANT (di iBu Az)

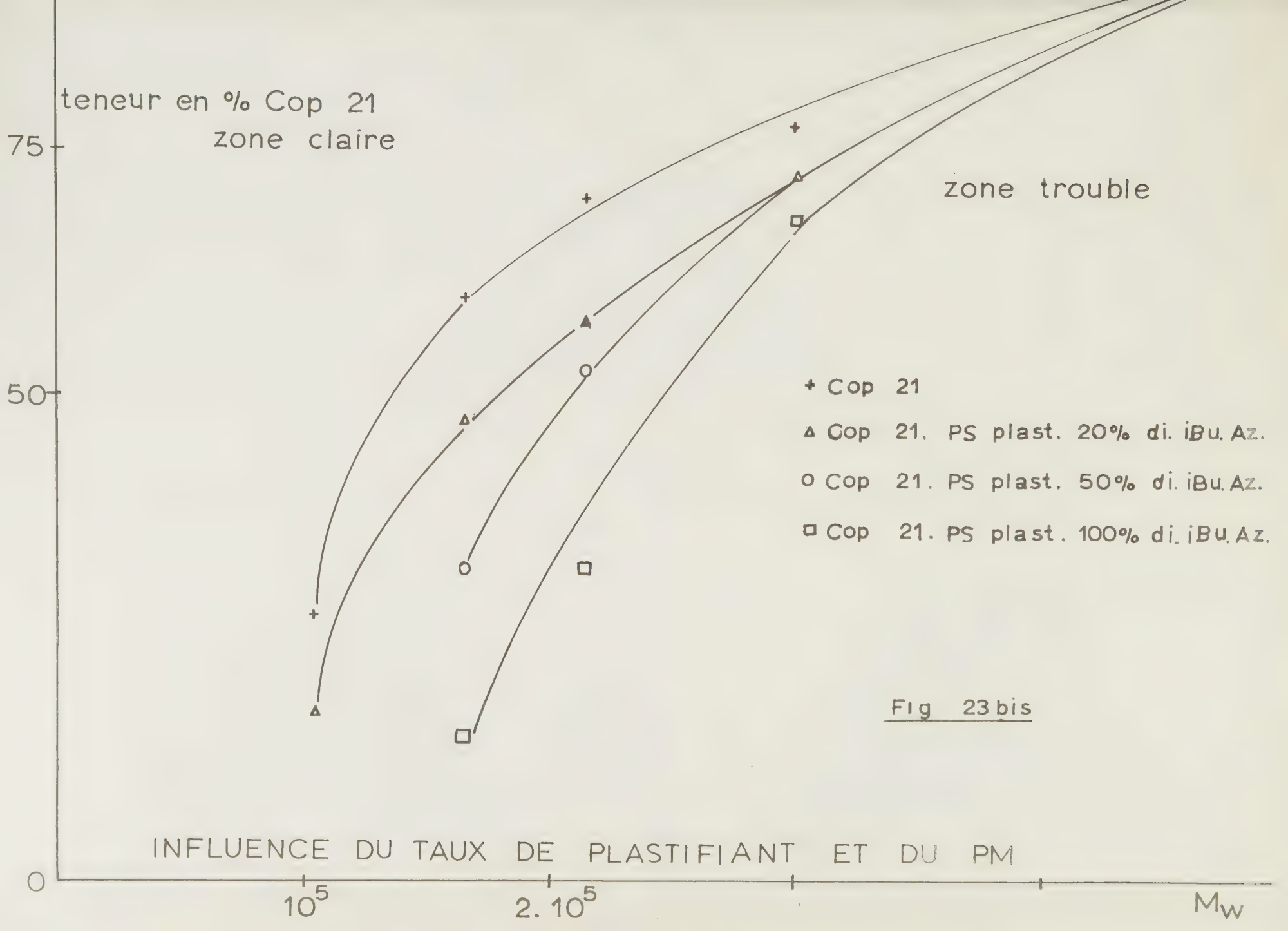

teneur en % Cop 21
zone claire
zone trouble
75
50
0
+ Cop 21
Δ Cop 21. PS plast. 20% di. iBu. Az.
o Cop 21. PS plast. 50% di. iBu. Az.
□ Cop 21. PS plast. 100% di. iBu. Az.
INFLUENCE DU TAUX DE PLASTIFIANT ET DU PM
10^5
2.10^5
Mw

Fig 23 bis

Fig 24

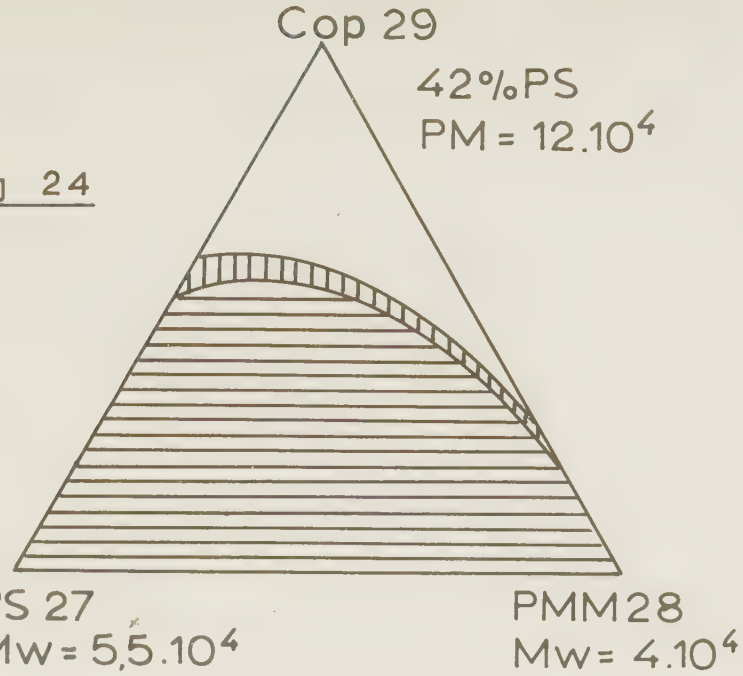


Fig 25

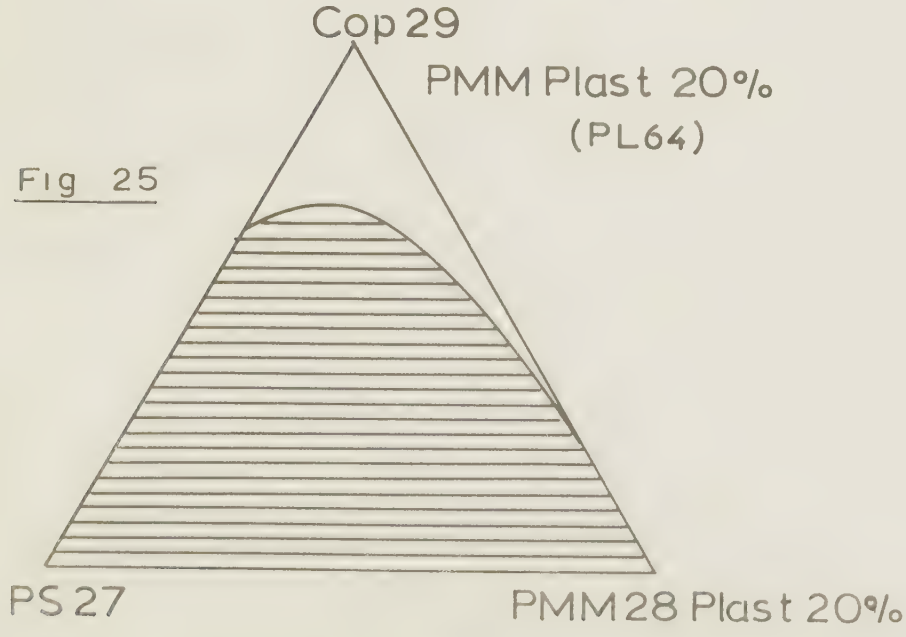
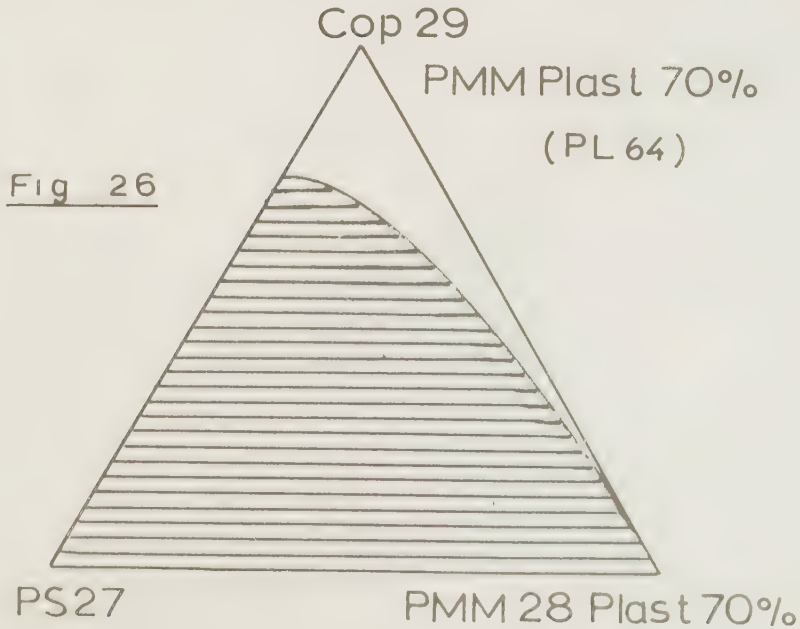


Fig 26



COMPATIBILITE : INFLUENCE DU TAUX DE PLASTIFIANT (PL 64)

Cette dernière doit disparaître entièrement pour la valeur limite de compatibilité entre plastifiant et PMM.

Nous avons vu par ailleurs, (voir figure 2), que le taux limite de compatibilité dépendait du PM de l'homopolymère. Les figures 27 à 30 montrent que lorsque l'on augmente le PM des homopolymères, la zone de compatibilité diminue plus rapidement. Le cas extrême est atteint pour un taux de plastifiant de 70 % : ainsi pour la figure 30, la zone compatible a presque disparu entièrement, tandis que pour la figure 26, elle a relativement peu varié.

Tableau X

Mw du PS	Limite de compatibilité avec le cop 21			
	0 % Plast % de cop 21	20 % Plast Di ibu az % de cop plast	50 % Plast Di ibu az % de cop plast	100 % Pla Di ibu az % de cop plast
105.000	27,5	17,5	—	—
165.000	60	47,5	32,5	15
215.000	70	57,5	52,5	32,5
300.000	77,5	72,5	72,5	67,5
480.000	91,2	91,2	91,2	91,2

- Plastification du PS : La variation observée dans le cas de la plastification du PMM par le Pluronic L 64, plastifiant à compatibilité limitée, se retrouve dans le cas de la plastification du PS par le Butoxy éthyl stéarate. (voir les figures 31 à 33).

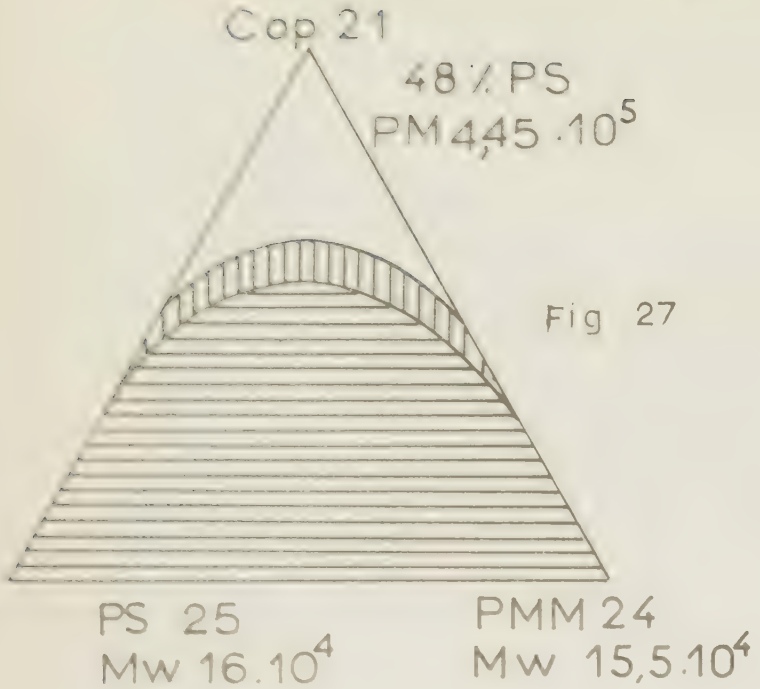


Fig 27

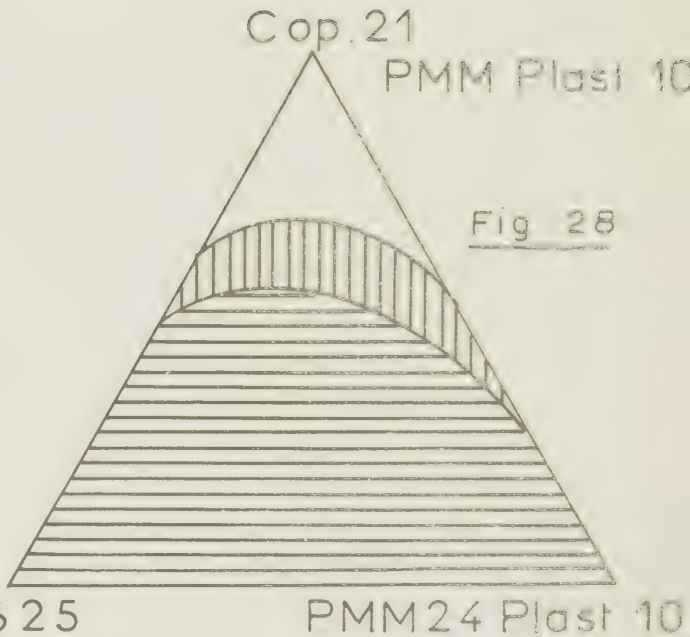


Fig 28

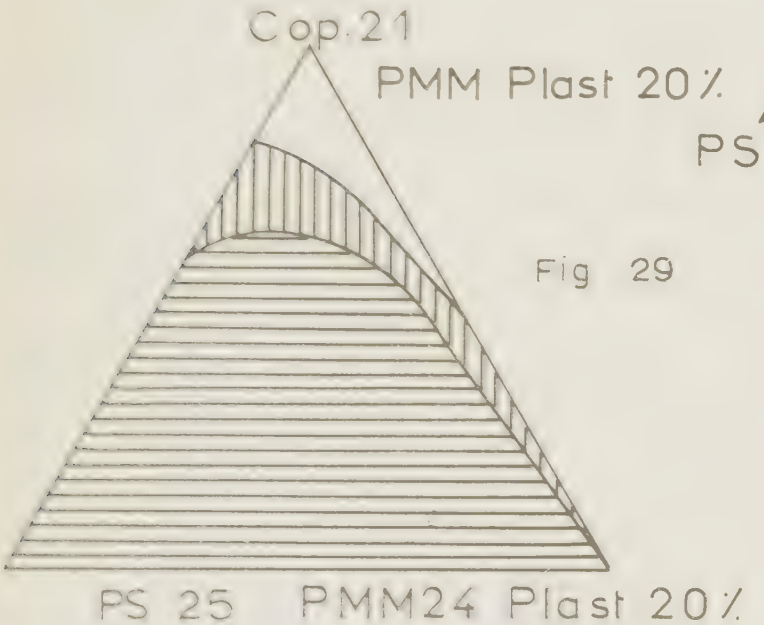


Fig 29

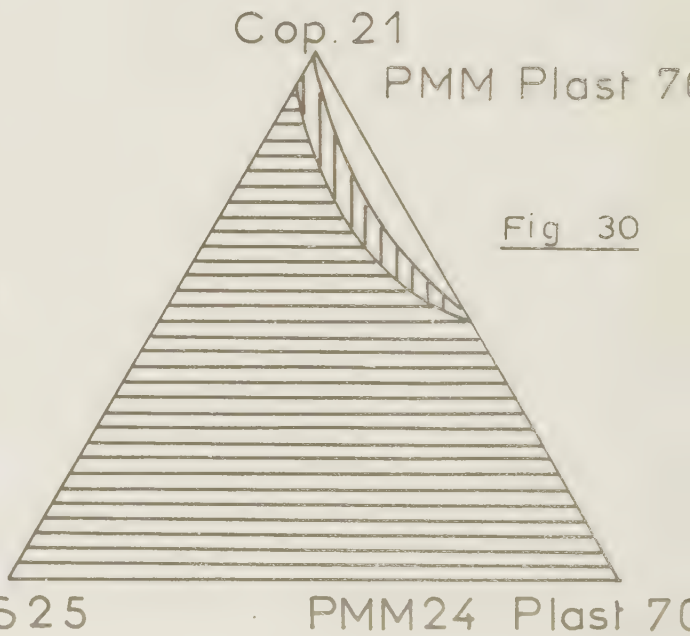


Fig 30

COMPATIBILITE ; INFLUENCE DU TAUX DE PLASTIFIAN

(Plastifiant : PL 64)

Fig 31

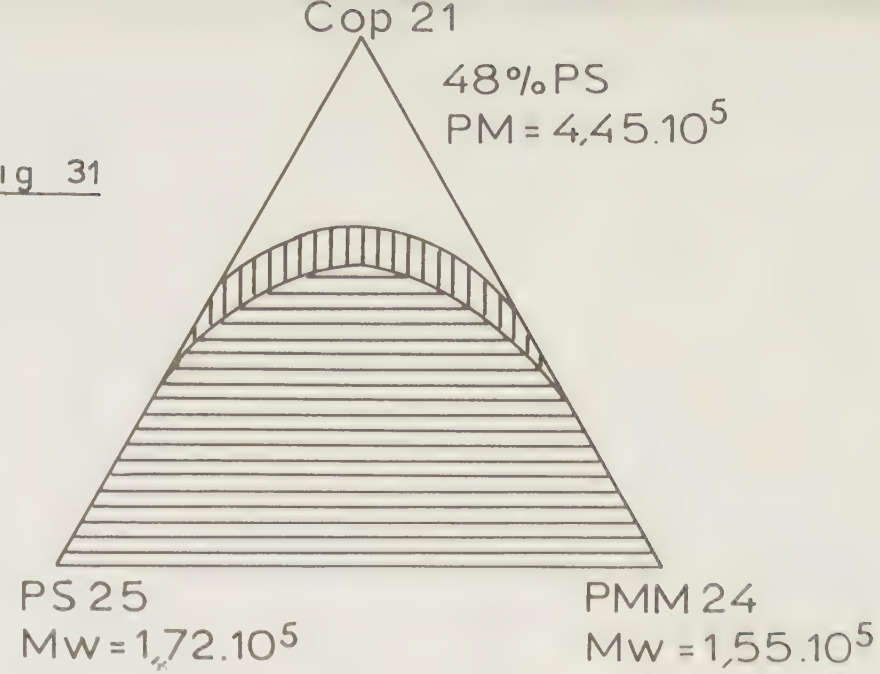


Fig 32

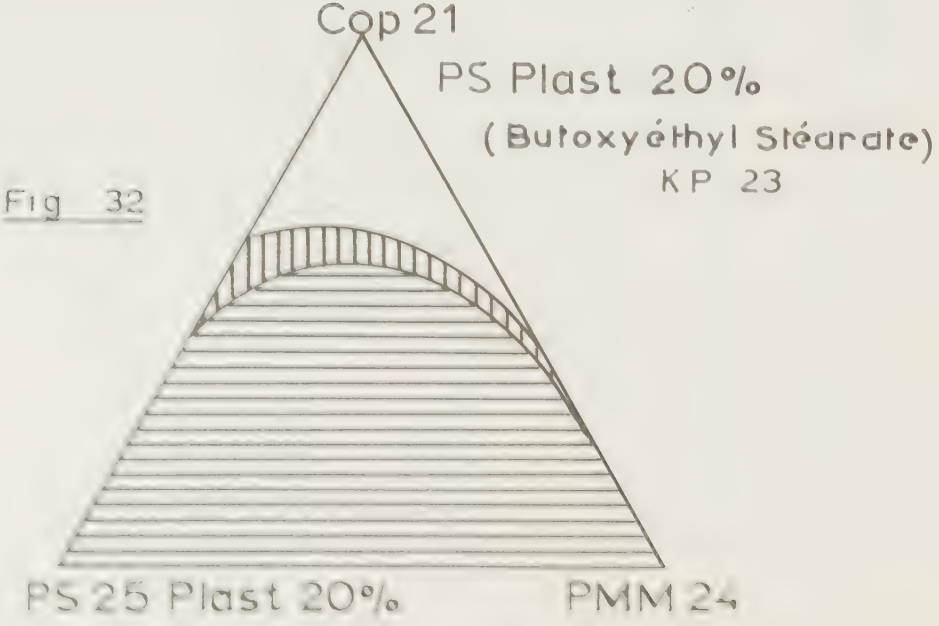
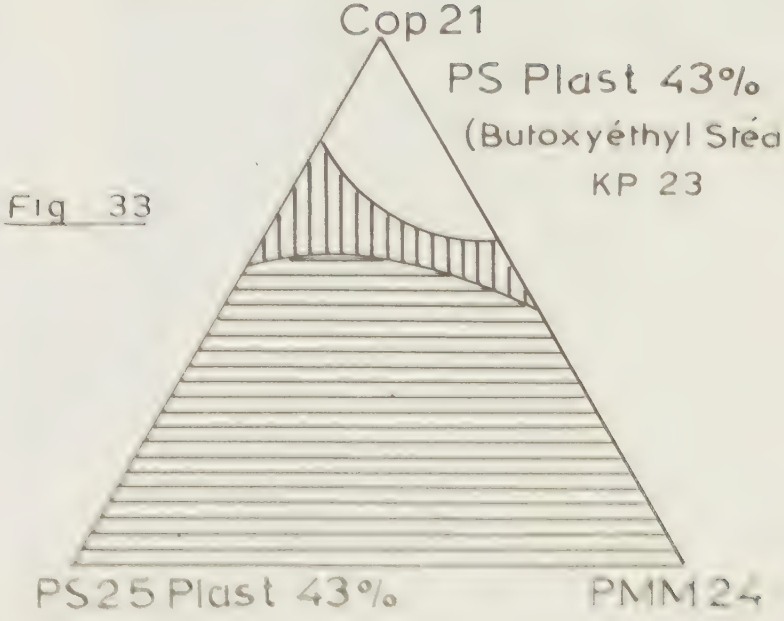


Fig 33



INFLUENCE DU TAUX DE PLASTIFIANT (KP 23)

3) - Influence de la nature du copolymère

Nous avons examiné jusqu'ici le cas des copolymères séquencés. Il est intéressant d'examiner également la plastification d'un copolymère statistique.

Le copolymère R-45 (figure 34) est comparable en composition au copolymère 29 (figure 14). Lorsque l'on associe à ces copolymères les deux mêmes homopolymères, nous remarquons que dans le cas du copolymère statistique, la zone de compatibilité est très réduite.

La présence de Di isobutyl azélate à 50 % augmente légèrement la zone de compatibilité (figure 35).

4) - Conclusion

Nous avons vu que nous pouvions orienter la zone de "compatibilité" dans un sens ou dans l'autre en utilisant un plastifiant spécifique entièrement ou partiellement compatible.

Le taux de plastifiant permet, suivant le plastifiant, d'augmenter ou de diminuer la zone de compatibilité.

Enfin, le PM des homopolymères se révèle être un facteur nuançant ce résultat principal.

5) - Contrôle des diagrammes de compatibilité par mesure de densité des films de polymères

Pour tenter de recouper les critères optiques de "compatibilité", nous avons déterminé la densité des films dans une colonne à gradient de densité (46 - 50).

La colonne est constituée par deux solutions salines de $NaNo_3$, de concentrations différentes, contenant un agent mouillant, l'émulphor EL à une concentration de 1 °/oo. La colonne est étalonnée par une série de billes de verre de densités bien définies.

Fig 34

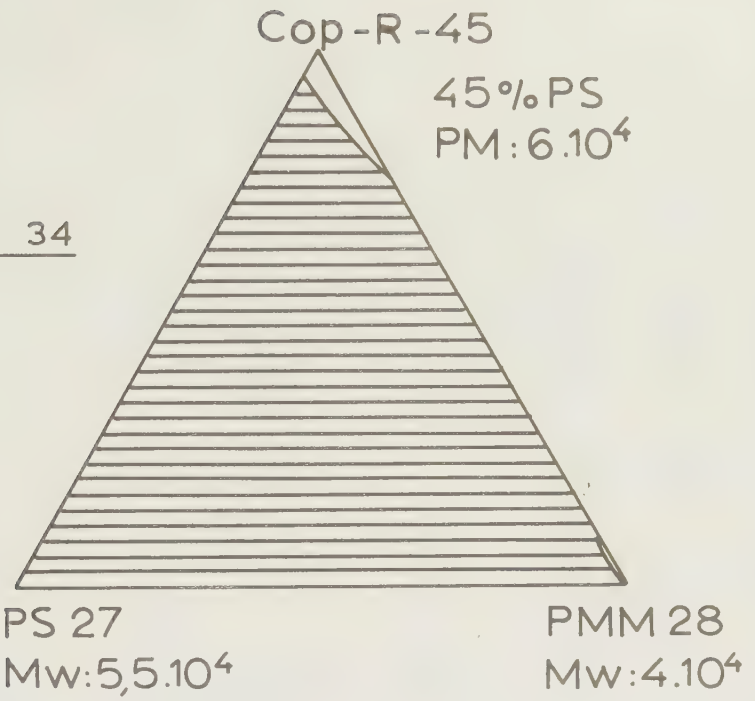
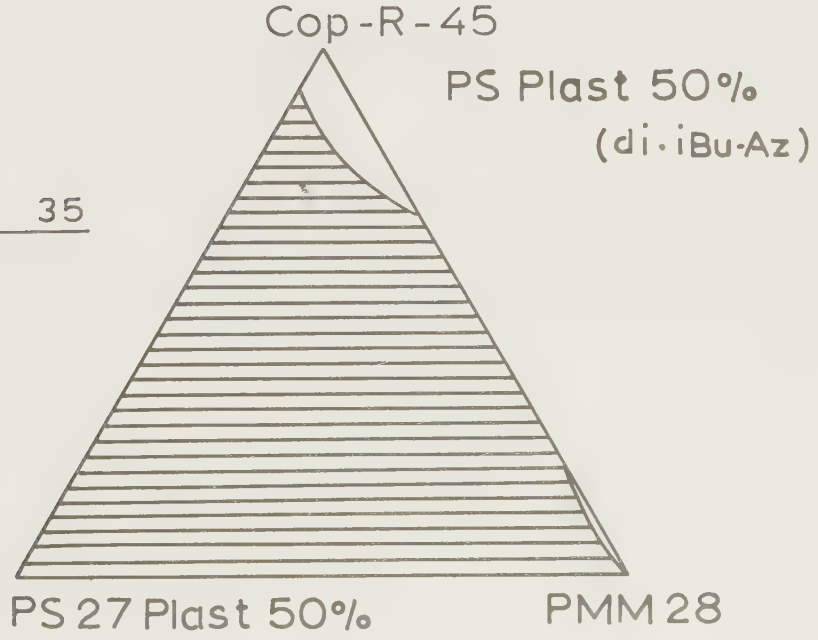


Fig 35



COMPATIBILITE : COPOLYMERE RANDOM AVEC ET SANS PLASTIFIANT

a) mesure :

La densité du PS étant de l'ordre de 1,04 à 1,06, et celle du PMM de 1,17 à 1,20, il est nécessaire d'étudier des mélanges ternaires à même composition brute, afin de ne mesurer que les variations de densités dûes à la structure des films. Nous nous placerons donc sur la droite Δ de nos diagrammes.

b) résultats :

La variation de densité suivant la droite Δ (figure 36) donne l'allure de la courbe relative du diagramme PS 25, PMM 24, copolymère 21 (figure 21).

La figure 37 donne cette même variation pour un système plastifié relatif à la figure 15. On remarque sur ces deux courbes un point d'inflexion dans le domaine où l'on passe du domaine compatible au domaine incompatible.

La figure 38 donne la variation de densité pour des mélanges copolymère 21 - PS 25 (voir figure 21). Là encore une singularité s'observe lors du passage de la zone compatible à la zone incompatible.

c) limites de la méthode :

Si cette méthode permet de confirmer par une autre voie les résultats de l'observation directe des films, nous devons faire cependant un certain nombre de réserves quant à l'utilisation de cette méthode.

Il importe de préparer les films dans des conditions identiques. (voir le paragraphe : influence du solvant sur la structure des films).

La dispersion des densités est assez grande pour un même échantillon, en raison même de la nature des films, qui ne sont pas très homogènes.

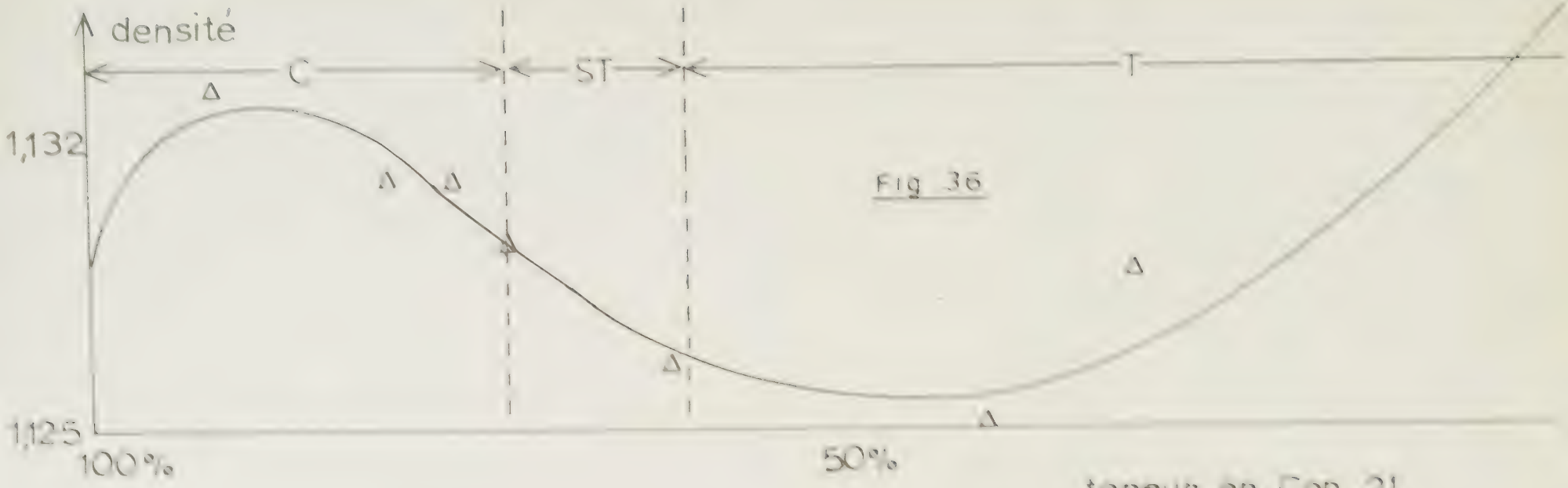


Fig 36

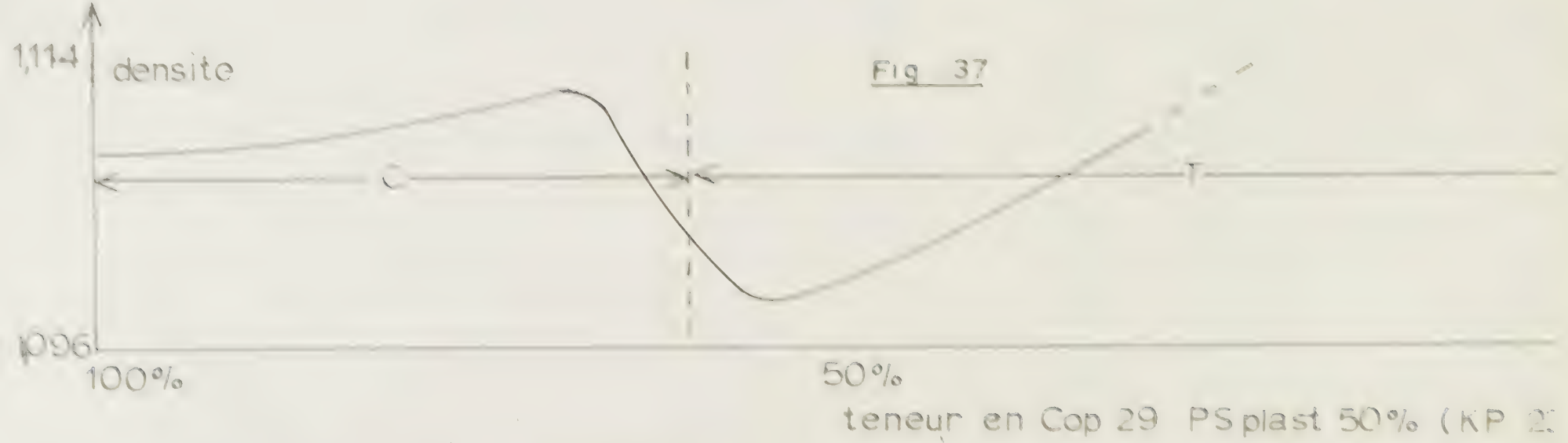


Fig 37

VARIATION DE LA DENSITE LE LONG DE LA DROITE Δ

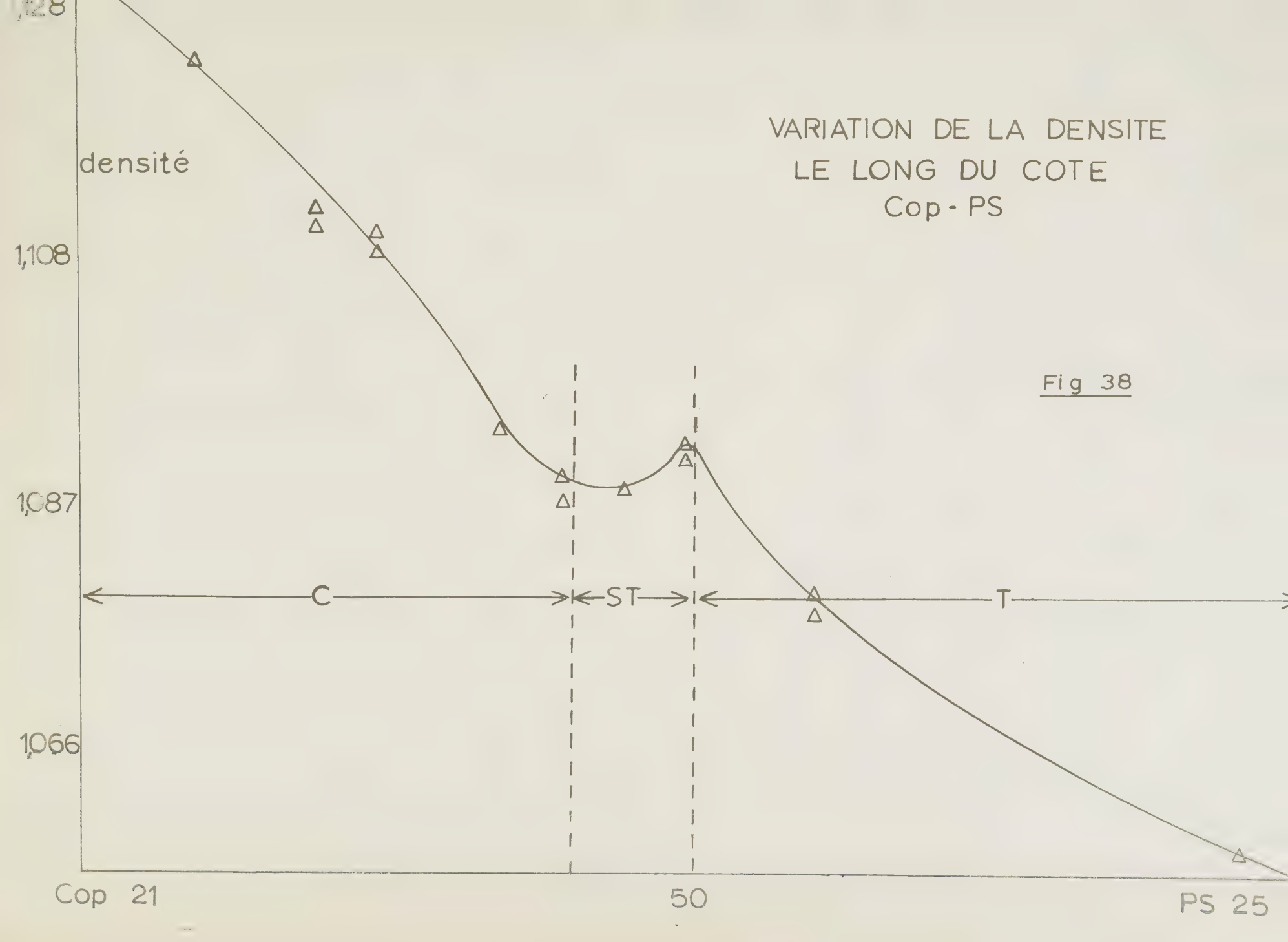

VARIATION DE LA DENSITE
LE LONG DU COTE
Cop - PS
densité
1,128
1,108
1,087
1,066
C
ST
T
Cop 21
50
PS 25

Fig 38

Dans l'état actuel, il semble exclu de faire des mesures quantitatives de densité sur les films ainsi préparés. En effet, la densité mesurée dépend énormément de l'histoire de l'échantillon, et nous pouvons tout au plus procéder à des mesures comparatives avec des films ayant été préparés suivant un processus bien défini.

En résumé, cette méthode nous a permis, dans une certaine mesure, de recouper des résultats concernant les diagrammes de compatibilité, sans qu'il soit possible pour l'instant d'en donner une interprétation plus précise.

ANNEXE CHAPITRE II

Effet "émulsifiant" des copolymères

Nous avons déjà vu dans le chapitre II que les copolymères séquencés, en présence de plastifiant semblaient bien jouer le rôle "d'agents émulsifiants", en affinant la structure des mélanges d'homopolymères.

Afin d'illustrer ce caractère, nous avons pu montrer que dans un cas plus simple, celui de mélanges de solvant, le copolymère séquencé pouvait jouer un rôle d'émulsifiant.

Le cyclohexane et l'acétonitrile ne sont pas miscibles ; après agitation violente, le mélange se sépare en deux phases.

Or nous savons que le cyclohexane est un solvant spécifique du PS à $t \geq 35°$ C, et que l'acétonitrile est solvant spécifique du PMM.

Au-dessus de 35° C on peut donc s'attendre à ce qu'un copolymère séquencé joue un rôle analogue à celui d'un agent émulsifiant, envers les deux solvants spécifiques de ses deux séquences.

L'introduction d'une certaine quantité de copolymère séquencé dans un mélange 50/50 d'acétonitrile et de cyclohexane nous a permis de préparer une émulsion, alors que dans les mêmes conditions, un mélange d'homopolymères correspondants ne donne lieu à aucune émulsion.

Le tableau suivant résume cet effet émulsifiant.

Mélange 1/1 d'acétonitrile et cyclohexane

Nature du polymère engagé dans le mélange	Résultat :
PS PMM PS + PMM Cop. statistique	→ Séparation de phase
Cop. séquencé	→ Emulsion

Il est bien évident que pour obtenir une telle émulsion il est nécessaire de s'assurer auparavant que le copolymère est soluble dans chacun des deux solvants pris séparément, afin d'éviter que ce dernier ne se dissolve préférentiellement dans une des deux phases et ne donner d'émulsion.

En résumé, il apparait qu'un copolymère séquencé est capable de former avec un mélange de solvants spécifiques, non miscibles, une "émulsion organique".

Etudions quelques propriétés de ces émulsions, en particulier les principaux facteurs qui influent sur la stabilité de telles émulsions.

Nous distinguons principalement :

- la concentration en copolymère
- la composition du copolymère
- la température
- la composition du mélange binaire

Comme critère de stabilité nous aurons arbitrairement que l'émulsion n'est plus stable quand la phase émulsionnée atteint plus de 9/10 du volume total.

Stabilité des émulsions

1) - Concentration du copolymère

Pour un mélange acétonitrile cyclohexane 1/1 nous avons fait varier la concentration en copolymère.

Il semble en première approximation qu'il faille une quantité minimale de l'ordre de 1,5 à 3°/oo pour assurer une émulsion relativement stable, ceci pour des émulsions relativement grossières.

2) - Composition du copolymère

Dans un mélange de 10 cm^3 d'acétonitrile et de cyclohexane 1/1, on rajoute 200 mg de copolymère séquencé de composition définie.

La stabilité des émulsions obtenues, pour des températures différentes, a été représentée sur la figure 39 en fonction de la composition du copolymère exprimé en % de styrène.

Nous observons un maximum de stabilité de l'émulsion pour un copolymère de composition 50/50.

Si le copolymère est riche en styrène, la stabilité décroît considérablement.

Par contre les copolymères riches en PMM donnent des émulsions plus stables que celles que donnent les copolymères riches en styrène.

3) - Influence de la température

Nous remarquons (figure 39) que lorsque la température passe de 20° C à 50° C, nous obtenons un maximum de stabilité pour une température de 30° et 40° C.

INFLUENCE DE LA COMPOSITION DES COPOLYMERES ET DE LA TEMPERATURE

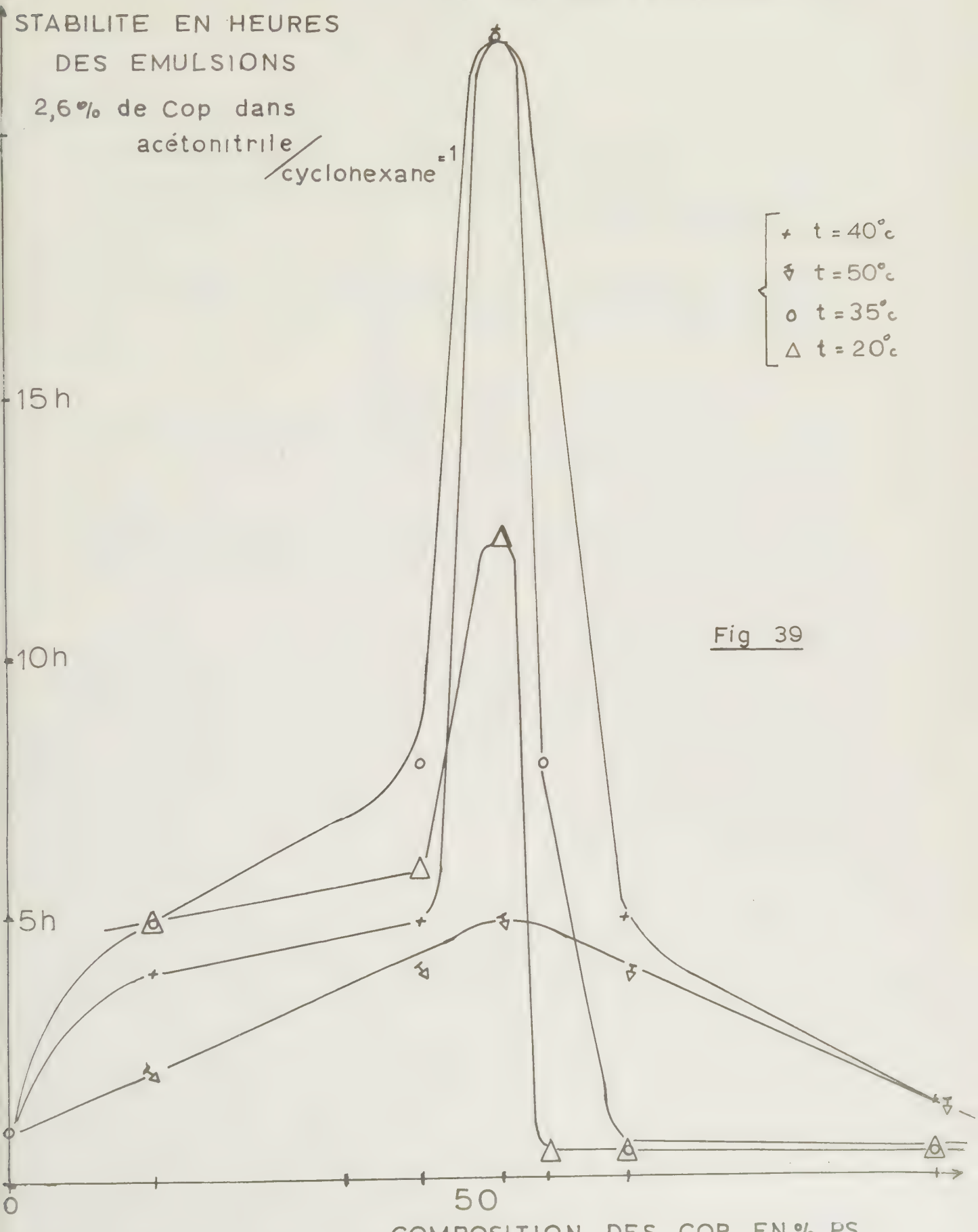


Fig 39

En effet nous savons qu'en dessous de 35° C le PS n'est pas en solution dans le cyclohexane (point θ) et dans ces conditions la stabilité de l'émulsion sera grandement diminuée, ceci d'autant plus que le copolymère sera riche en PS.

Si la température par contre dépasse la valeur de 35°-40° C, nous avons une diminution de la stabilité ; ceci est conforme aux résultats classiques des émulsions.

4) - Composition des phases à émulsionner

Dans la figure 39 bis nous avons porté la stabilité des émulsions en fonction de la composition des phases à émulsionner pour un copolymère et une concentration donnée.

On remarque que pour un copolymère de composition 50/50 environ, la stabilité est bien plus grande que pour un copolymère à 12 % de PS, ceci quelle que soit la composition des phases à émulsionner.

Dimension des particules

Nous n'avons pas de résultats quantitatifs et complets relatifs à la taille des particules de ces émulsions, mais qualitativement on peut affirmer que :

- plus la concentration en copolymère est grande, plus l'émulsion est fine,

- plus le rapport du mélange des solvants est différent de 1/1, plus l'émulsion est fine.

Conclusion

Nous venons de voir par ces quelques remarques que les copolymères séquencés sont capables de former des émulsions organiques en présence de deux solvants spécifiques non miscibles.

Ceci confirme le caractère émulsifiant des copolymères, déjà observé dans l'étude de la compatibilité et que nous retrouverons dans l'étude des systèmes ternaires.

INFLUENCE DU RAPPORT $\frac{\text{CYCLOHEXANE}}{\text{ACETONITRILE}}$

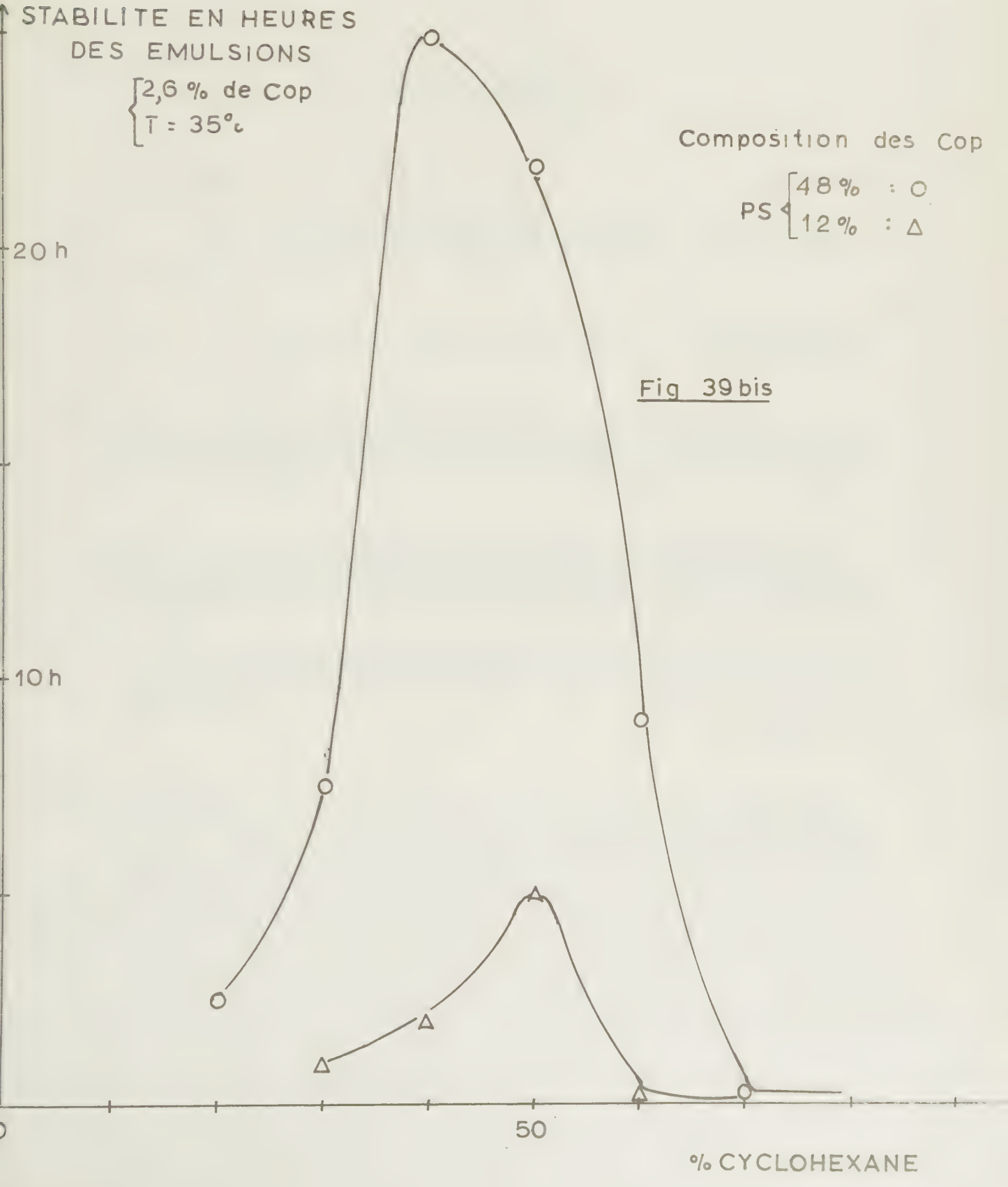


Fig 39 bis

QUATRIEME PARTIE

ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES

INTRODUCTION

Avant d'aborder l'étude des propriétés mécaniques des systèmes ternaires, il importe de bien connaître les propriétés des trois constituants de base de nos mélanges, c'est à dire l'"élastomère", la matrice et le copolymère.

Dans une deuxième partie, nous examinerons de façon générale l'ensemble de tous les résultats des diagrammes ternaires de résistance au choc, en faisant apparaître le rôle des différents paramètres.

Par la suite, nous reviendrons avec plus de détails sur l'étude de quelques cas particulièrement intéressants de mélanges binaires et ternaires.

CHAPITRE I

PARTIE EXPERIMENTALE

A. PREPARATION DES MELANGES A MOULER

En raison de la présence d'un plastifiant, il n'est pas possible de préparer nos mélanges par dissolution dans un solvant commun, suivie d'une précipitation.

Nous avons opté pour l'évaporation d'une solution de nos polymères et du plastifiant, dans un solvant commun.

Les quantités de polymères et de plastifiant à mouler sont de l'ordre de 20 g au total. On les dissout dans du chloroforme, de façon à obtenir une solution à 10 %.

Après dissolution complète, le solvant est évaporé sous agitation. La pâte ainsi obtenue est découpée en morceaux, mise à l'étuve à vide, à 60° C. Le mélange perd ainsi le chloroforme restant.

Les morceaux sont ensuite pulvérisés très finement dans un broyeur électrique. La poudre obtenue est mise à l'étuve à vide à [illegible] durant un jour.

B. MOULAGE

Pour nos essais mécaniques, nous avons choisi de mouler [illegible] plaquettes de dimension : 103 x 60 x 1,7 mm, dans lesquelles nous découperons des barrettes de 10 mm de large.

Nous moulerons nos mélanges par compression, pour deux raisons :

- les quantités de matières et les pertes au moulage sont les plus réduites dans ces conditions.

- il n'y a aucun phénomène de tension dans les plaquettes moulées par ce procédé.

Le moulage proprement dit se fait dans les conditions suivantes :

- chauffage sans pression du mélange dans une presse préalablement chauffée à 170° C.

- dégazage de la poudre à mouler.

- moulage sous pression de 200 Kg/cm^2 à 170° C, pendant 5 minutes.

- refroidissement sous pression.

C. MESURE DE DURETE

Ces mesures ont été faites avec un duromètre du type Shore D, dont l'échelle correspondait assez bien à la gamme de dureté de nos produits moulés. (56).

D. MESURE DES Tg

Le Tg des résines plastifiées a été mesuré par "pénétrométrie" dans un appareil d'analyse thermique différentielle DU PONT DE NEMOURS muni d'un dispositif spécial.

La mesure consiste, de façon très schématique, à mesurer l'enfoncement d'une pointe sur le produit à étudier en fonction de la température.

La mesure du point de ramollissement VICAT (57) pour les résines plastifiées nous a donné des valeurs identiques à celles du Tg mesuré par la méthode précédente.

E. MESURE DE LA FORCE DE RUPTURE ET DE L'ALLONGEMENT A LA RUPTURE

Dans certains cas, nous avons découpé dans les plaquettes moulées des haltères de section 5 x 1,7 = 8,5 mm^2, et de longueur totale de 50 mm, à l'aide d'un emporte-pièce.

Les essais de traction sont effectués sur un dynamomètre modèle "DC LHOMARGY", à une vitesse de 146 mm/minute, à une température ambiante de 25° C.

Sur certains de ces haltères, nous avons fait des essais de traction à des températures variables, à l'aide d'une chambre chauffante.

F. MESURE DE LA RESISTANCE AU CHOC

Il existe deux méthodes pour mesurer la résistance au choc : la méthode de CHARPY, et la méthode IZOD (54).

Etant donné les quantités réduites de matière dont nous disposions, nous n'avons pas pu appliquer les normes de l'une ou de l'autre méthode. De plus, la méthode IZOD nécessitant l'emploi d'éprouvettes entaillées, nous avons renoncé à l'employer, en raison de la faible section de nos éprouvettes (10 mm x 1,7 mm).

Nous avons finalement utilisé le pendule de choc CHARPY.

Les valeurs de résistance au choc que nous donnerons ne sont que des valeurs relatives, puisque la section de nos éprouvettes est différente de celle pour laquelle l'appareil est étalonné.

Pour un même point, nous n'avons pas tenu compte des éprouvettes cassant en plus de deux morceaux, qui donnent des valeurs plus grandes pour la résistance au choc. De même, nous avons écarté, dans un ensemble de mesures groupées autour de la même valeur, une ou deux valeurs de résistance nettement plus faibles, et provenant sans doute d'un défaut de l'éprouvette.

G. COUPES SUR PRODUITS MOULES

Pour certains mélanges moulés, nous avons été amené à préparer des coupes.

Les coupes ont été faites avec un microtome LEITZ 1300 D, suivant la technique de TRAYLOR (55). Pour certains mélanges pauvres en plastifiant, nous avons dû légèrement chauffer l'échantillon, avant de le couper.

Il est à noter enfin que l'épaisseur des coupes fixée théoriquement à 5 μ peut être sujette à des variations, en raison même de la nature de certains produits coupés, plus ou moins riches en plastifiant.

CHAPITRE II

SYSTEME A UN CONSTITUANT

A. RESINE PLASTIFIEE

Nous avons la possibilité de plastifier, soit le PS, soit le PMM, afin de les transformer en "élastomère".

Un élastomère est caractérisé principalement par son point de transition (Tg). Ce dernier doit être le plus bas possible, et, de toute façon, inférieur à la température ambiante, température à laquelle nous ferons nos essais mécaniques.

1) - Plastification du polystyrène

Nous avons retenu deux plastifiants du PS, le Di isobutyl azélate et le Butoxy éthyl stéarate.

a) PS plastifié par le Di isobutyl azélate

Afin de transformer le PS en "élastomère", nous devons déterminer le taux de plastification nécessaire pour avoir un Tg aussi bas que possible, ainsi que de bonnes caractéristiques physiques .

Nous essayerons d'obtenir un allongement relatif à la rupture $\frac{\Delta L}{L}$ aussi grand que possible, et une résistance à la rupture non négligeable.

On sait en effet, que le travail absorbé lors de la rupture et du choc est proportionnel au produit $\frac{1}{2}$ F . Δ L.

Plus ce produit est grand, meilleures seront nos propriétés [illegible].

Sur la figure 40, le Tg du PS 27, plastifié par le Di isobutyl [illegible] décroît jusque vers 50 % ; au delà, il varie très peu, car nous [illegible] très proches du point de fusion du plastifiant pur (- 30° C).

L'examen de cette courbe nous montre que pour avoir un Tg inférieur à la température ambiante, 20° C, c'est à dire, pour avoir à cette température un véritable élastomère, le taux de plastifiant devra être supérieur à 30 %.

La figure 41 donnant l'allongement relatif à la rupture $\frac{\Delta L}{L}$ et la force de rupture F en fonction du taux de plastifiant, permet de constater qu'au delà de 50 % de plastifiant, nous n'améliorons guère la force de rupture, qui devient négligeable. La limite inférieure pour avoir un $\frac{\Delta L}{L}$ comparable à un élastomère se situerait à un taux de plastifiant de 40 %.

En conclusion, il semble qu'un taux de 40 à 50 % assure les meilleures propriétés pour le PS plastifié.

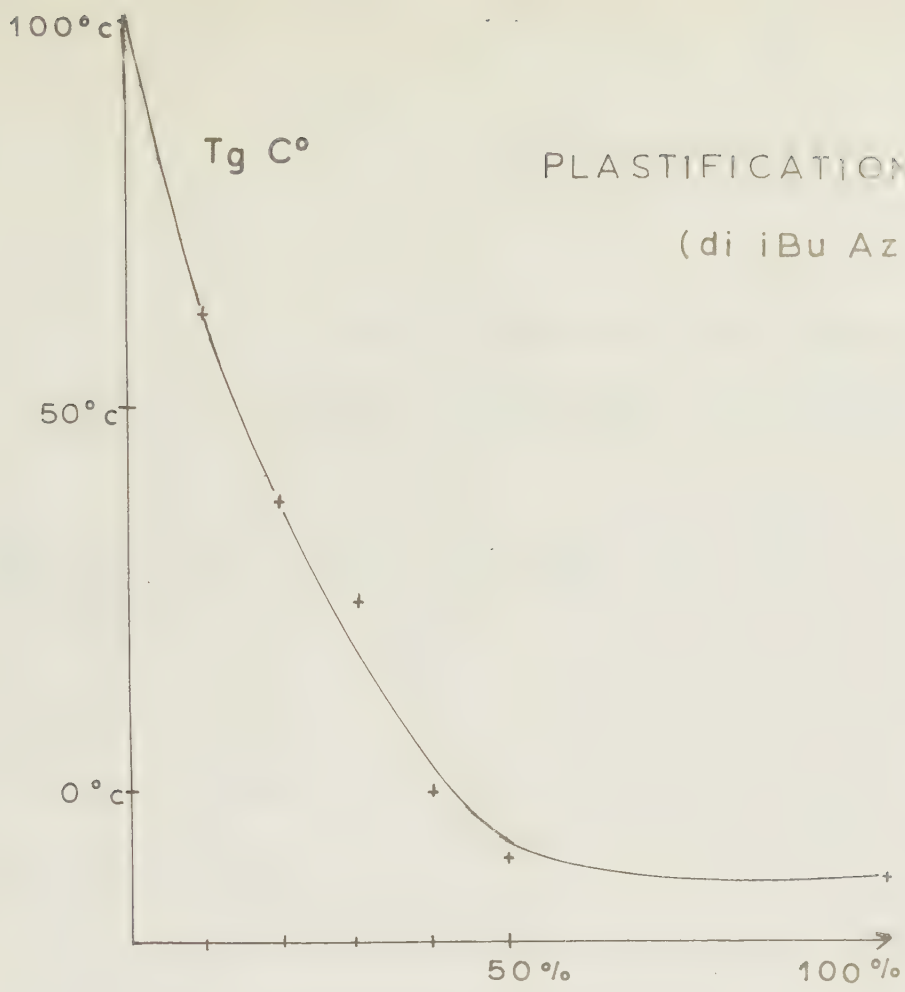
Le poids moléculaire influe également sur les valeurs de F et de $\frac{\Delta L}{L}$ pour un taux de plastifiant déterminé.

Dans le tableau XI, F et $\frac{\Delta L}{L}$ sont donnés pour trois PS de PM différents, et plastifiés à un taux de 50 % par le Di isobutyl azélate.

Tableau XI

	Mw	$\frac{\Delta L}{L}$ %	F Kg	$\frac{1}{2} F . \Delta L$
[illegible]	[illegible]	> 400 %	< 0,45	indéterminé
[illegible]	[illegible]	300 %	0,5	0,75
[illegible]	[illegible]	220 %	1	1,10

Il apparaît au regard de ce tableau, que l'augmentation du PM [illegible] les propriétés du PS plastifié.



PLASTIFICATION DU PST 27

(di iBu Az)

Fig 40

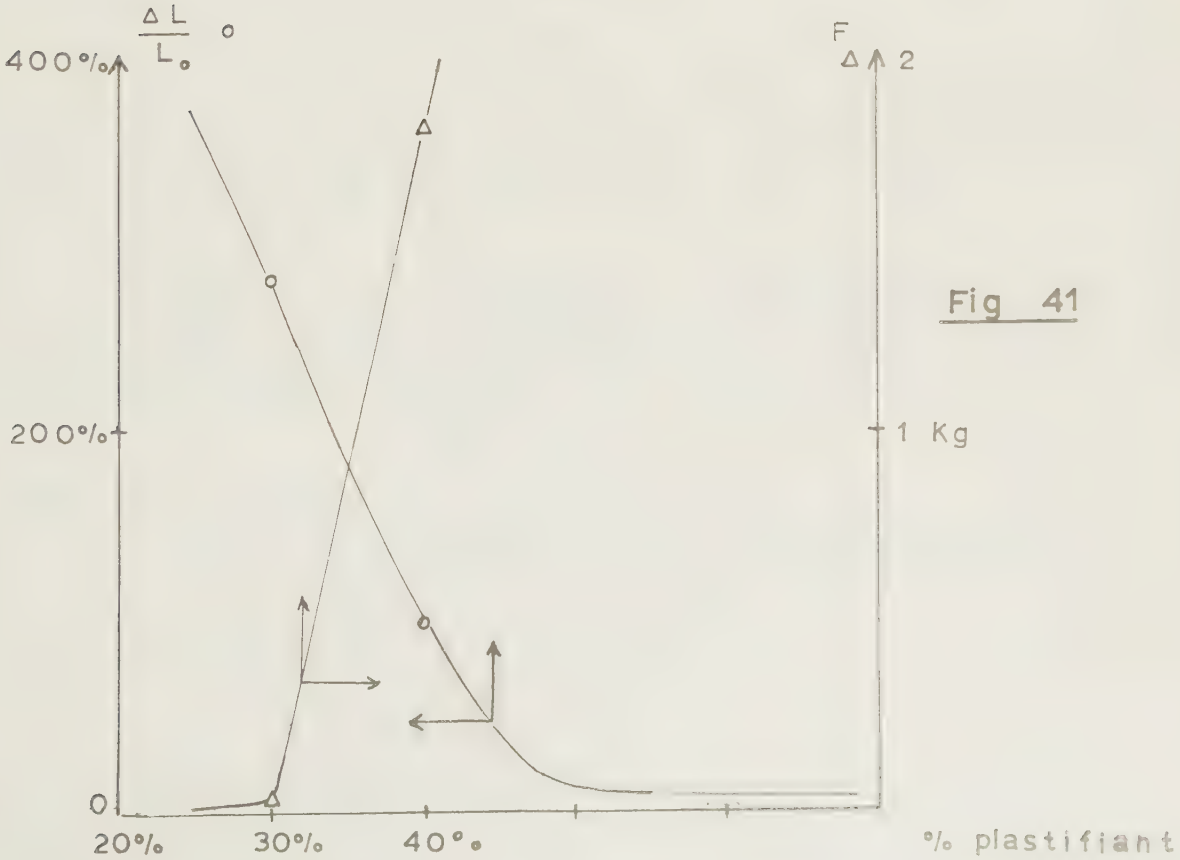


Fig 41

ALLONGEMENT A LA RUPTURE ET FORCE DE RUPTURE

b) PS plastifié par le Butoxy éthyl stéarate

Le Butoxy éthyl stéarate étant un plastifiant à solubilité limitée, nous devons nous placer en dessous de cette limite, ce qui nous imposera un taux de plastifiant inférieur ou égal à 50 %.

Par ailleurs, nous avons intérêt à prendre un taux de plastifiant qui nous donne le Tg le plus faible. Le PF du Butoxy éthyl stéarate étant relativement élevé (15 - 17° C) nous choisirons comme taux, 50 % de plastifiant, afin de nous assurer un Tg inférieur à la température ambiante.

Ainsi, le PS 27, plastifié à 50 % de Butoxy éthyl stéarate a un Tg de + 13° C. Comme dans le cas du Di isobutyl azélate, les propriétés physiques dépendent du PM.

Dans le tableau XII, nous avons donné pour un même taux de 50 % de Butoxy éthyl stéarate, les valeurs F, $\frac{\Delta L}{L}$, et $\frac{1}{2}$ F.Δ L.

Tableau XII

	Mw	$\frac{\Delta L}{L}$ %	F Kg	$\frac{1}{2}$ F.Δ L
PS 27	55.000	200 %	0,45	0,45
PS 25	172.000	300 %	0,75	1,12

Comme pour le cas précédent, l'augmentation du PM améliore les propriétés physiques.

c) Conclusion

L'étude de la plastification du Polystyrène nous a montré que nous disposions de deux plastifiants :

- Le Di isobutyl azélate, qui, étant soluble en toute proportion avec le PS, nous permettra de faire varier de façon continue les propriétés physiques de l'élastomère ainsi obtenu,

- Le Butoxy éthyl stéarate, plastifiant à compatibilité limitée. Il ne permet pas de faire varier le taux de plastifiant ; par contre, il semble plus intéressant pour les propriétés physiques qu'il confère au PS.

Dans les deux cas, une augmentation de PM du PS améliore les propriétés physiques.

2) - Plastification du PMM

Nous avons là encore un plastifiant à solubilité limitée à 90 % environ.

Pour un taux de 70 % de Pluronic L 64, par rapport au PMM 28, le Tg du produit est de l'ordre de 31 à 32° C. Sa résistance au choc étant de 0,5, nous pouvons dire que le PMM 28, plastifié à un taux de 70 % par le Pluronic L 64, n'est pas comparable à un élastomère qui, dans ces conditions, a une résistance au choc "infinie".

Si nous étudions la variation des propriétés mécaniques du PMM 28, plastifié par 70 % de Pluronic L 64, en fonction de la température, nous observons, lorsque la température dépasse le Tg, un comportement analogue à celui d'un élastomère (voir tableau XIII).

Tableau XIII

T° C	$\frac{\Delta L}{L}$ %	F Kg	R. choc
25	60 %	12	0,5
40	80 %	2,5	∞
60	180 %	0,5	∞

Nous pouvons conclure qu'à température de 20° C, le PMM 28 ne sera pas à proprement parler transformé en "élastomère". On voit qu'il faut se placer à 40° C pour lui donner les propriétés d'un élastomère.

B. ACTION DU PLASTIFIANT SUR LA RESINE NON PLASTIFIEE

On peut se demander, lorsque l'on plastifie, par exemple le PS dans un mélange de PS et de PMM, quelle sera l'incidence de la présence du plastifiant sur la seconde résine, le PMM.

Pour étudier ce problème, déjà envisagé sous un autre aspect par KARGIN (58), nous avons étudié l'influence du plastifiant sur la phase non plastifiée, qui constituera la matrice dans nos mélanges binaires et ternaires.

Prenons l'exemple de la plastification du PS par le Di isobutyl azélate. Nous examinerons l'action de ce plastifiant sur le PMM, avec lequel il forme un mélange incompatible.

Nous avons trouvé que dans un tel cas, le PMM saturé de plastifiant avait un Tg considérablement abaissé par rapport à celui du PMM pur. De plus, cette baisse du Tg s'accompagne d'une baisse des propriétés mécaniques, entre autres, celle de la résistance au choc.

Le tableau XIV résume l'action des trois plastifiants sur les résines non plastifiées.

Tableau XIV

Résine	Tg C°	R choc	Résine saturée en	Tg C°	R. choc
PS 27	103	0,12	PL 64	84	0,15
PMM 28	107	0,25	KP 23	81	0,15
PMM 28	107	0,25	Di iBu Az	55	0,10

La baisse de Tg de la résine entraîne une diminution des propriétés mécaniques, néfaste pour de tels alliages polymériques.

Il est à prévoir cependant que dans le cas des mélanges binaires ou ternaires, il est assez improbable de saturer la matrice en plastifiant.

C. LE COPOLYMERE PLASTIFIE

Le copolymère qui forme le troisième constituant de nos mélanges ternaires, joue un rôle essentiel, puisqu'il assure dans une certaine mesure, l'adhésion entre les phases en présence.

Lui-même, bien que clair à l'observation directe, présente une séparation en microphases (59, 61 , 62), qui peut être mise en évidence par des mesures physiques, par exemple, le module de cisaillement en fonction de la température.

Si nous prenons un copolymère séquencé ayant par exemple un taux de 70 % en PMM, et que nous le plastifions sélectivement, nous pouvons envisager deux cas :

- on peut plastifier le PMM. Dans ce cas, nous plastifions la phase présente en majorité, c'est à dire la matrice.

- on peut plastifier au contraire le PS. Dans ce cas, nous plastifions la phase dispersée.

Etudions successivement ces deux cas, avant d'examiner le cas de la plastification du copolymère statistique.

1) - La matrice est la phase plastifiée

C'est le cas du copolymère 19, qui possède 61 % de méthacrylate de méthyle, et que l'on plastifie sélectivement sur le méthacrylate par du Pluronic L 64.

Tous les taux de plastifiant sont rapportés à la séquence à plastifier. Nous donnons, figures 42 - 43 et tableau XV la force de rupture, l'élongation à la rupture, la résistance au choc. La dureté est donnée figure 50.

Tableau XV

Taux de plastifiant %	F kg	$\frac{\Delta L}{L}$ %	R. choc	$\frac{1}{2}$ F. $\frac{\Delta L}{L}$
0	75	4	1,2	1,5
10	67	6	1,4	2,3
25	52	10	1,8	2,5
50	18	70	2,3	6,2
75	11	80	*	5,7
100	17	75	-	6,2

- La force de rupture F décroît lorsque le taux de plastifiant augmente. Ceci est presque évident car dans le cas présent, nous plastifions la matrice et elle présente un comportement analogue à celui d'un homopolymère plastifié.

Nous nous limitons à un taux de 100 % de Pluronic L 64. Au-delà de ce taux, le copolymère n'est plus compatible avec le plastifiant.

- L'allongement relatif à la rupture $\frac{\Delta L}{L}$ varie peu de 0 à 25 % de plastifiant ; ceci peut être dû à un effet de "charge renforçante" ;

PLASTIFICATION DE LA MATRICE

Cop 19 .61 % PMM

PMM plast (PL 64)

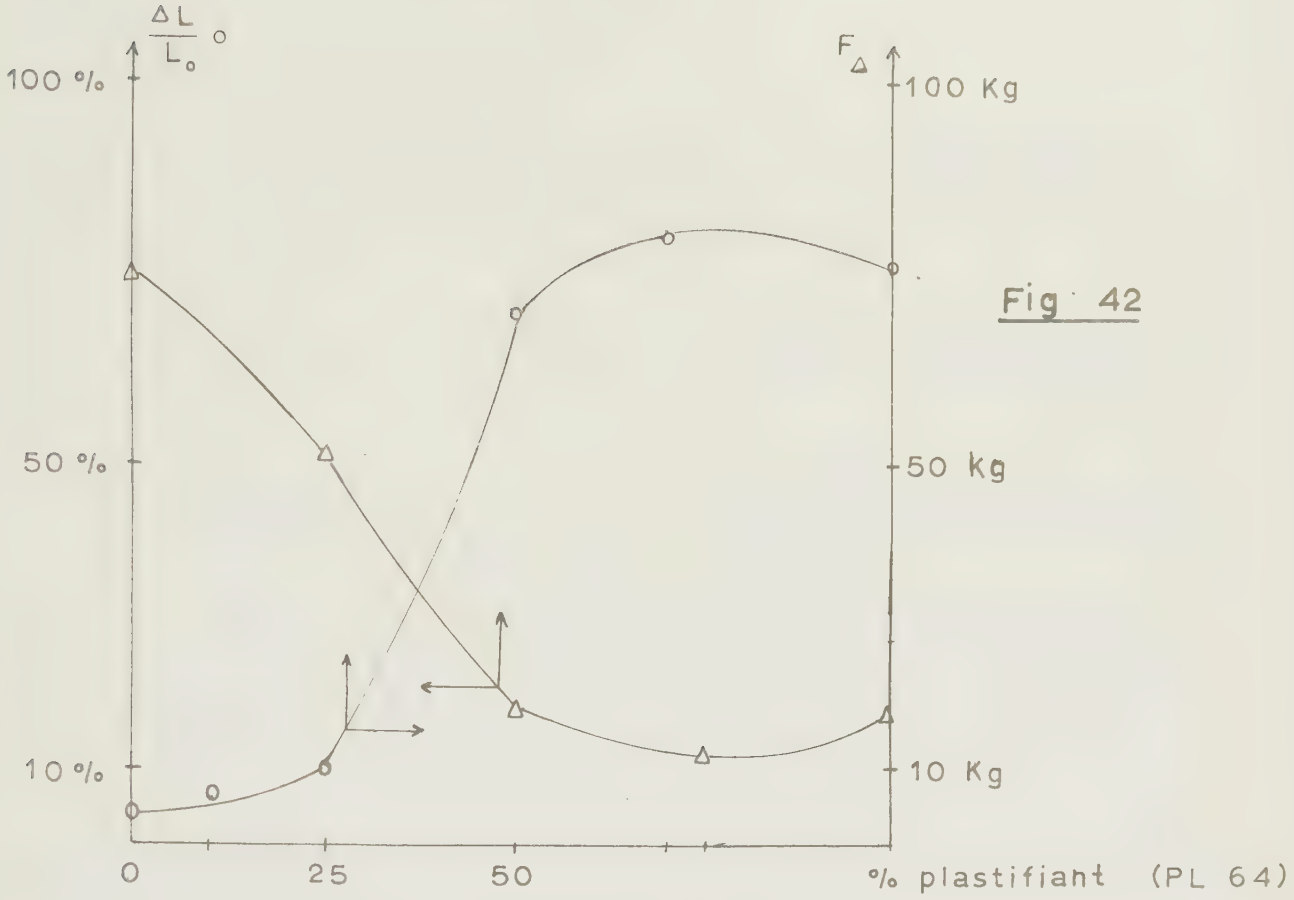


Fig 42

ALLONGEMENT

RELATIF A LA RUPTURE ET FORCE DE RUPTURE

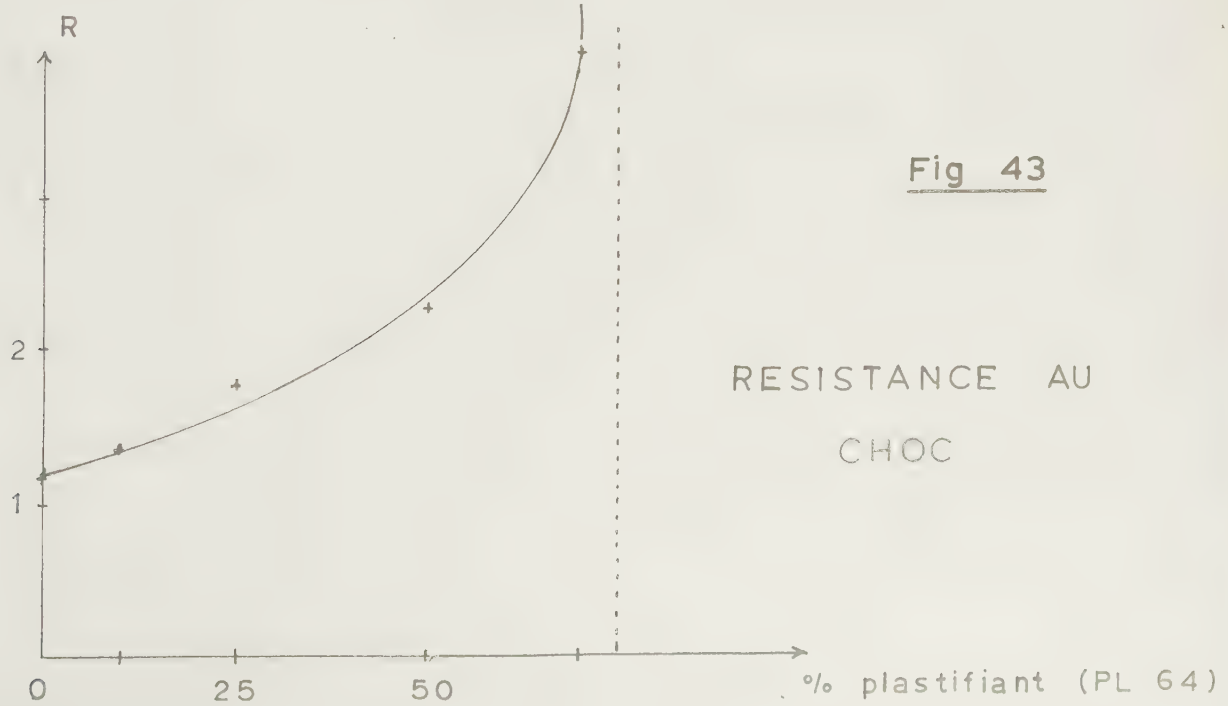


Fig 43

RESISTANCE AU

CHOC

en effet la phase PS dispersée est rigide et liée à la matrice. Pour 50 % de plastifiant, nous avons un allongement relatif important. Au delà de cette valeur, il diminue, car nous approchons de la saturation du copolymère en plastifiant.

- La dureté (voir figure 50) montre une décroissance régulière avec le taux de plastifiant, ce qui confirme que nous avons bien plastification de la matrice.

- La résistance au choc croît proportionnellement avec le taux de plastifiant, ce qui est conforme aux résultats obtenus pour un homopolymère plastifié.

A partir d'un certain taux, le produit ne casse plus ; sa dureté est alors très faible.

4) Comparaison de la plastification de la matrice du copolymère 19 avec celle d'un homopolymère de même caractéristiques.

Afin de vérifier que notre copolymère 19, plastifié sur le PMM est comparable à un homopolymère plastifié, nous avons plastifié à 25 % et 50 % un PMM de PM identique à celui de la séquence PMM du copolymère 19.

Les résultats sont consignés dans le tableau XVI.

Tableau XVI

			choc	Dureté Shore D

On constate que le copolymère plastifié est comparable au PMM plastifié. Nous devons remarquer en outre, que pour 25 % de plastifiant, nous avons un effet de "renforcement" sur la force de rupture, dû aux "charges PS" liées chimiquement à la matrice. Cet effet se fait sentir également pour un taux de 50 % de plastifiant.

La résistance au choc est bien meilleure dans le cas du copolymère, car nous avons une séparation en microphases donnant au produit moulé un aspect irisé.

b) Comparaison de la plastification du copolymère 19 avec un mélange d'homopolymères de même PM et de même composition.

Etant donné la différence fondamentale de structure entre un mélange et un copolymère séquencé, il était intéressant de comparer au copolymère 19, un mélange de deux homopolymères de même composition et ayant approximativement les mêmes PM que les séquences correspondantes du copolymère 19.

Les résultats sont donnés dans le tableau XVII et dans les figures 44 et 45 où nous avons rappelé les résultats relatifs au copolymère 19 par des courbes en pointillé.

Tableau XVII

Taux de plastifiant PL 64 %	F Kg	$\frac{\Delta L}{L}$ %	R. choc	$\frac{1}{2}$ F.Δ L
0	25	9	0,8	1,12
10	20	9	0,9	0,90
25	14	5	0,9	0,35
50	17	6	1	0,51

PLASTIFICATION D'UN MELANGE D'HOMOPOLYMERES

COMPARABLE AU COP 19

PMM Plast PL 64

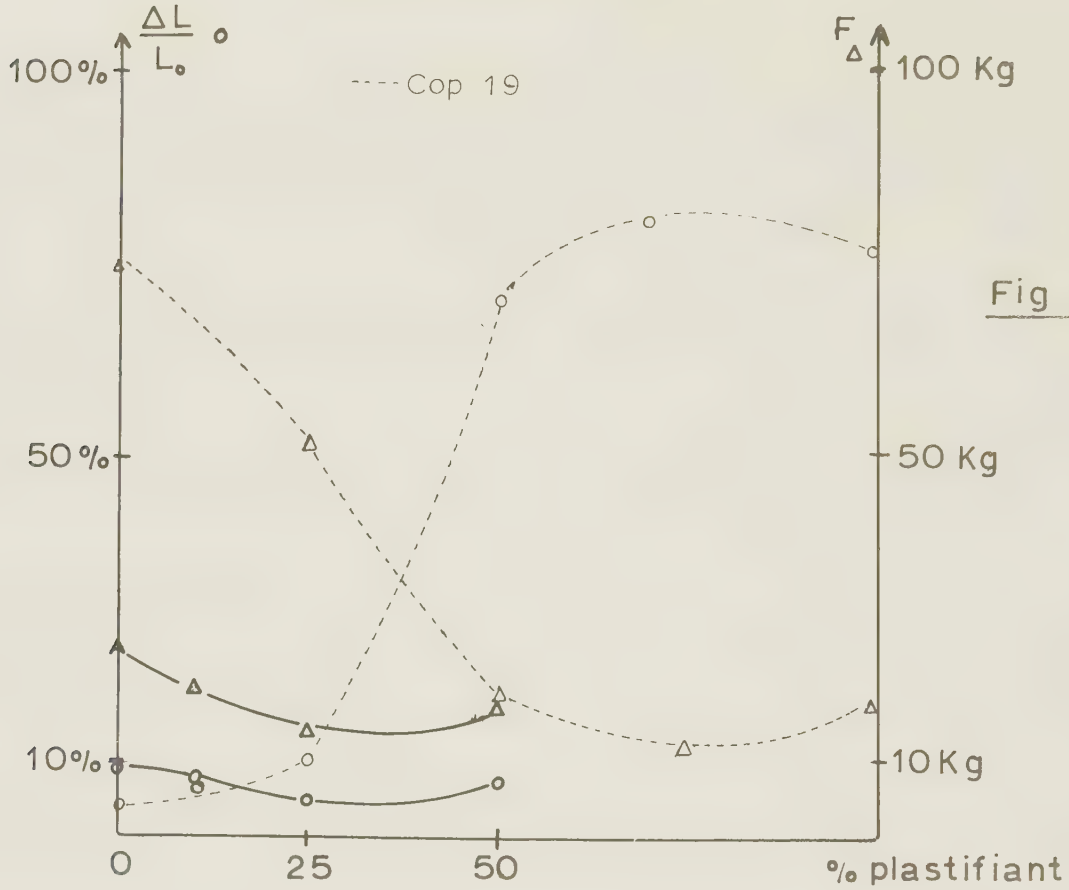


Fig 44

ALLONGEMENT

RELATIF A LA RUPTURE ET FORCE DE RUPTURE

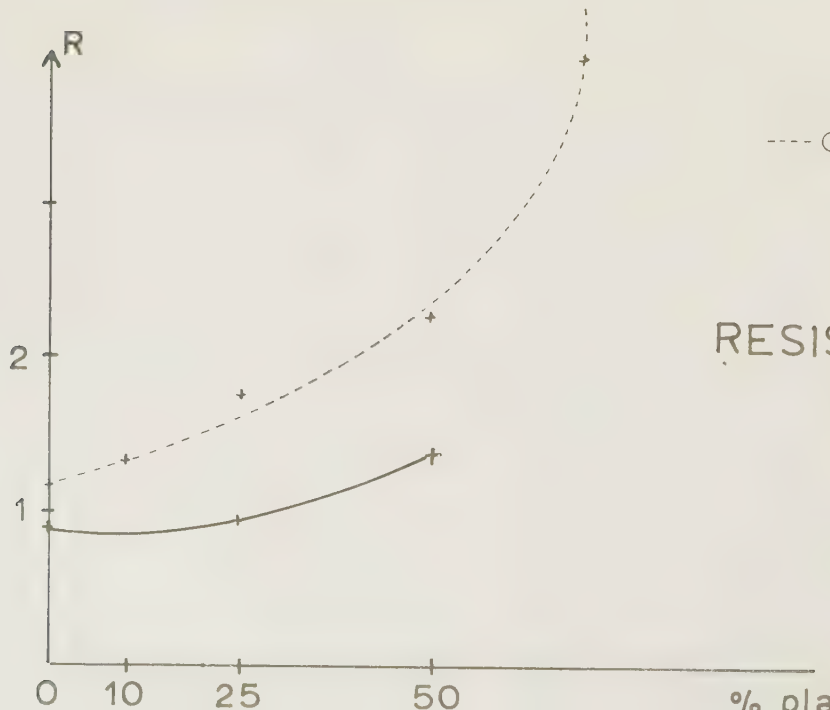


Fig 45

---- Cop 19

RESISTANCE AU CHOC

Nous savons que dans le cas de mélanges de deux homopolymères, l'adhésion est mauvaise.

Les résultats précédents montrent que quel que soit le taux de plastifiant, l'allongement relatif $\frac{\Delta L}{L}$ reste très faible et même diminue. Il semble donc bien que dans ce cas, l'adhésion entre les deux phases soit très mauvaise.

Par suite le produit $\frac{1}{2}$ F.Δ L décroît, tandis que la résistance au choc ne varie guère, alors que pour le copolymère 19, nous avions augmentation du produit $\frac{1}{2}$ F.Δ L et de la résistance au choc.

c) Conclusion

La plastification de la matrice d'un copolymère séquencé nous a montré une certaine similitude avec l'homopolymère correspondant plastifié. La phase dispersée du copolymère joue un rôle d'"agent de renforcement" et améliore certaines propriétés mécaniques.

La comparaison du copolymère avec un mélange de deux homopolymères, identiques aux séquences du copolymère, nous a montré l'importance du facteur adhésion entre les deux phases.

2) - Plastification de la phase dispersée

Nous plastifierons le copolymère 29 qui a une composition de 42 % en PS et 58 % en PMM. La phase PS, dispersée, sera plastifiée par le Di isobutyl azélate. Le taux de plastifiant sera compté en % par rapport à la phase PS.

Nous remarquons que lorsque le taux de plastifiant augmente, il est possible de passer par une inversion de phase. En effet, on peut voir que pour un taux de plastifiant de 100 %, la composition devient

$\frac{42 + 42}{142}$ = 59 % pour la phase plastifiée PS,

et $\frac{58}{142}$ = 39 % pour la phase PMM.

Dans ces conditions on peut penser que la matrice ne sera plus du PMM, mais du PS plastifié ; nous retomberons alors dans le cas précédent.

Le tableau XVIII donne les principaux résultats pour le copolymère 29.

Tableau XVIII

Taux de plastifiant	F Kg	$\frac{\Delta L}{L}$ %	R. Choc	$\frac{1}{2}$ F.Δ L
0	72	4	1,5	1,45
25	43	7	1,3	1,50
50	30	16	1,5	2,4
75	14	50	∞	3,5
100	10	160	∞	8

Les figures 46 - 47 donnent l'allure des courbes de la force de rupture, l'allongement à la rupture, la résistance au choc et la dureté (figure 50).

- la force de rupture : deux effets simultanés entraînent une baisse de la force de rupture en fonction du taux de plastifiant. Ce sont :

- l'effet du plastifiant sur la matrice PMM, qui diminue très rapidement ses propriétés (voir IVe partie chapitre II -B-).

- l'action du plastifiant sur le PS qu'il transforme en véritable élastomère (voir IVe partie chapitre II -A-).

- l'allongement relatif à la rupture $\frac{\Delta L}{L}$: il croît lentement jusqu'à 50 % de plastifiant, au delà il augmente très rapidement. Nous pouvons penser que dans la zone intermédiaire, nous avons inversion de phase.

- la dureté (voir figure 50) confirme que jusqu'à 50 % de plastifiant, la variation est très faible et que nous avons bien plastifié la phase dispersée. Au delà de 50 %, la dureté décroît plus rapidement. Nous avons certainement eu inversion de phase, et nous retrouvons une variation semblable au cas de la plastification de la matrice.

PLASTIFICATION DE LA PHASE DISPERSEE

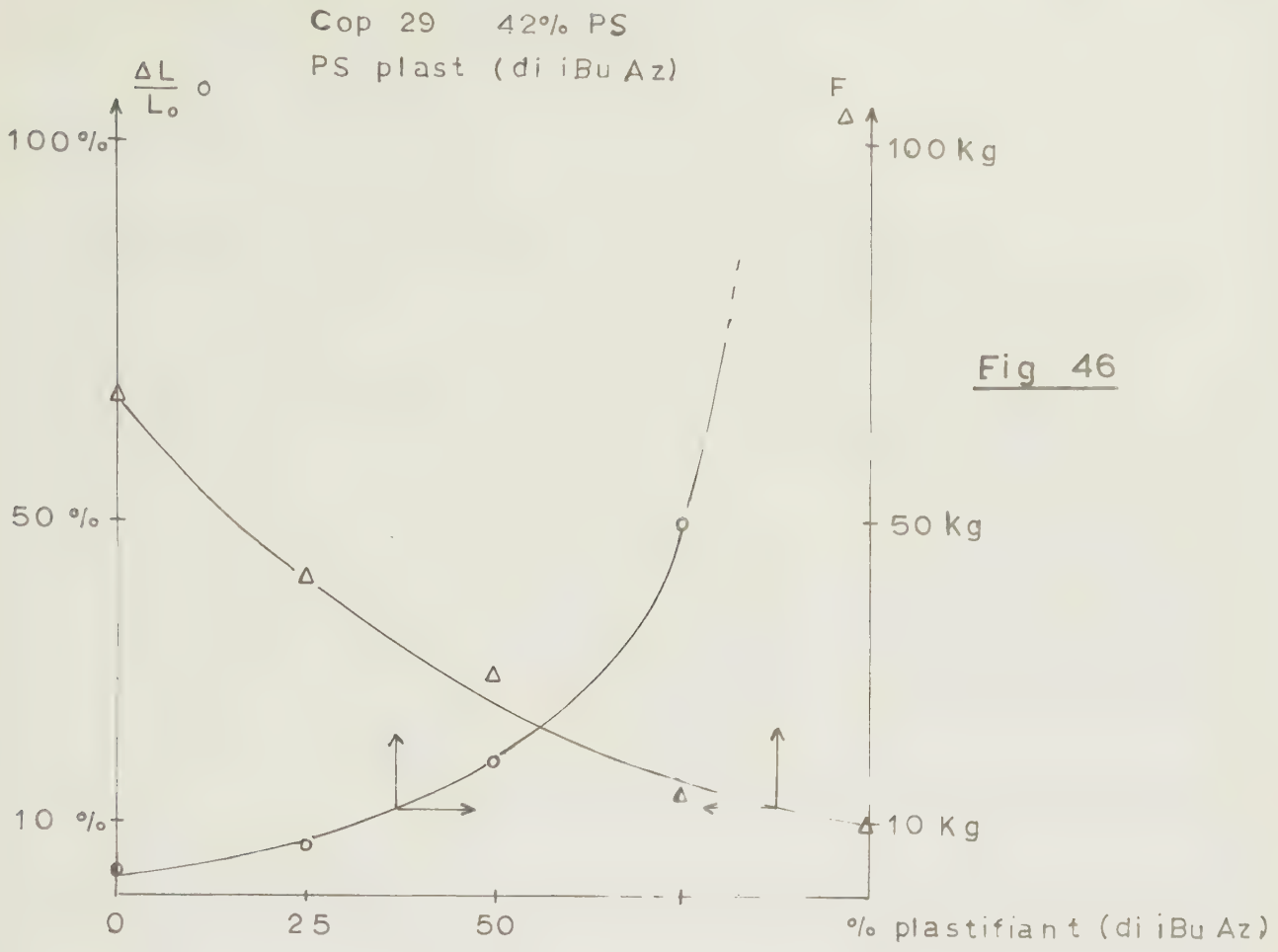


Fig 46

ALLONGEMENT

RELATIF A LA RUPTURE ET FORCE DE RUPTURE

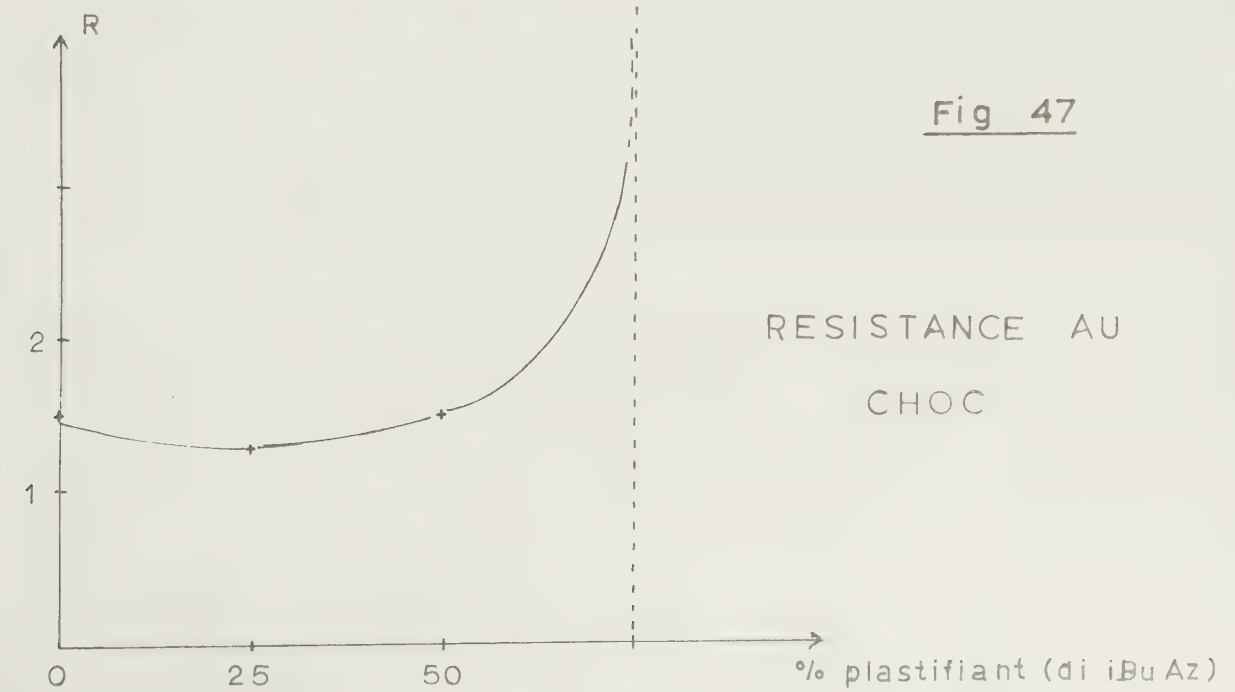


Fig 47

RESISTANCE AU CHOC

On remarque que si on plastifie à 50 % la séquence PS du copolymère 29, le rapport en poids de la séquence plastifiée PS et de la séquence PMM est égal à $\frac{42 + 21}{58} \simeq 1,1$.

C'est justement pour ce taux de plastifiant que nous observons un point d'inflexion dans la courbe de dureté, ce qui semble confirmer notre hypothèse de l'inversion de phase.

- la résistance au choc : comme pour la force de rupture, nous retrouvons deux effets simultanés, influant sur la résistance au choc : d'une part, l'action du plastifiant sur la matrice PMM, entraînant une baisse des propriétés de cette dernière, dès l'introduction de quelques % de plastifiant; d'autre part, l'action du plastifiant sur la phase dispersée PS, qui la transforme en "élastomère".

Ces deux effets se compensent, jusqu'à ce que l'effet de l'élastomère prédomine, par suite de l'inversion de phase.

A titre de comparaison, un mélange d'homopolymères de même composition que le copolymère 29, et de même PM que les séquences respectives du copolymère, plastifié à 50 % par le Di isobutyl azélate, a une résistance au choc de 0,3.

3) - Plastification d'un copolymère statistique

Nous n'avons plus dans un copolymère statistique la présence de microphases, comme dans le cas des copolymères séquencés. Nous pouvons le considérer comme un homopolymère de nature intermédiaire entre les deux homopolymères.

Dans ces conditions, on peut penser qu'un plastifiant spécifique de l'un des homopolymères pourra être un plastifiant plus ou moins médiocre pour le copolymère statistique.

Les principaux résultats sont groupés dans le tableau XIX et les figures 48 - 49. Ils concernent le copolymère R`46 plastifié par le Pluronic L 64, plastifiant spécifique du PMM.

PLASTIFICATION D'UN COPOLYMERE STATISTIQUE

Cop R-46 57% PMM

PMM plast (PL 64)

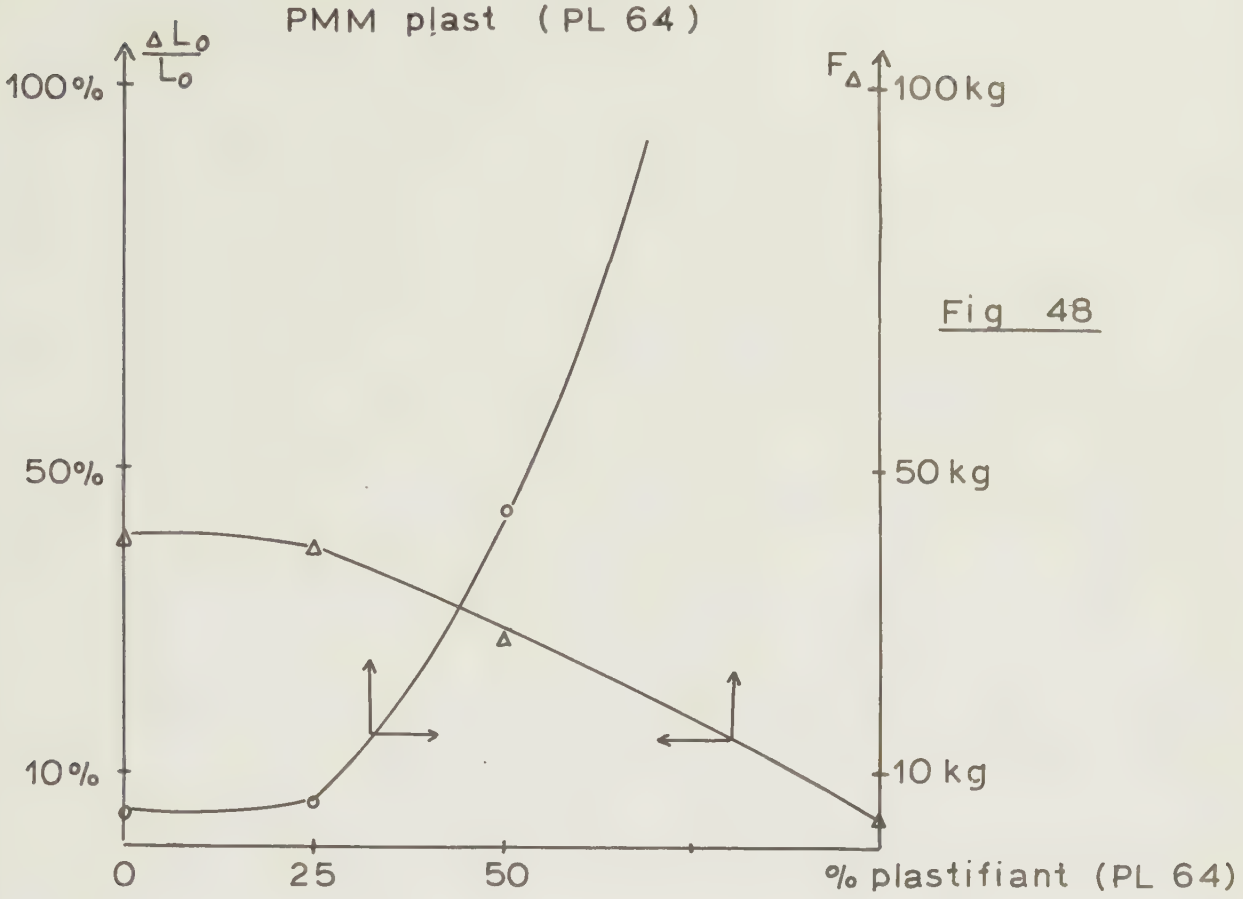


Fig 48

ALLONGEMENT

RELATIF A LA RUPTURE ET FORCE DE RUPTURE

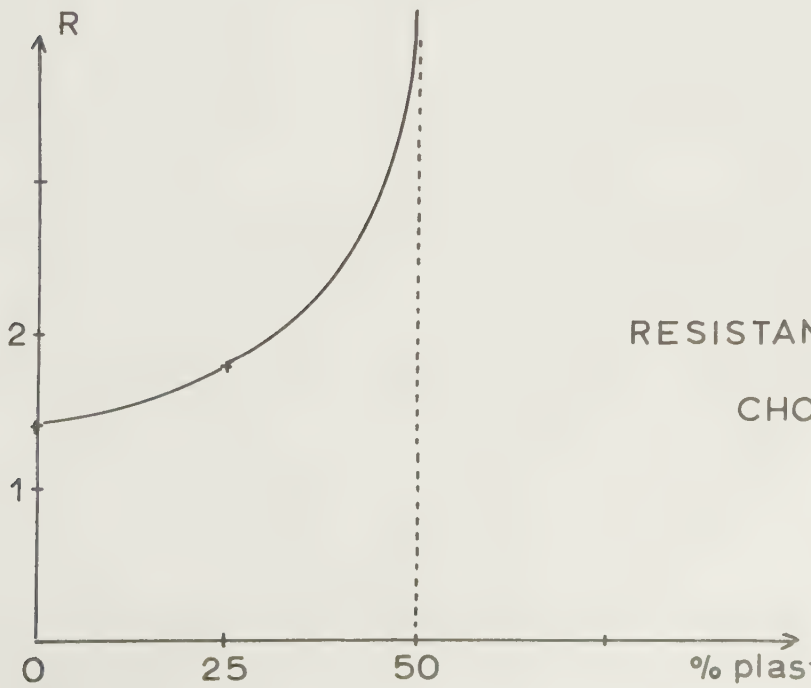


Fig 49

RESISTANCE AU

CHOC

Tableau XIX

Taux de plastifiant %	F Kg	$\frac{\Delta L}{L}$ %	R. choc	$\frac{1}{2}$ F.Δ L
0	40	5	1,2	1
25	40	6	1,8	1,2
50	28	44	∞	—
100	10	∞	∞	—

Jusqu'à 25 % de plastifiant, nous avons un système comparable à un homopolymère plastifié par un plastifiant médiocre.

Pour les fortes teneurs en plastifiant, nous retrouvons un comportement classique.

La dureté du copolymère R 46 plastifié par le Pluronic L 64 (figure 50) confirme que nous avons ici un cas intermédiaire entre un "bon plastifiant" (plastification de la matrice, courbe relative au copolymère 19) et un "non plastifiant" (courbe relative au copolymère 29 jusqu'à 50 %).

4) - Conclusion

La plastification des copolymères nous a permis de mettre en évidence plusieurs effets :

- l'adhésion entre les microphases de copolymères lui permet d'assurer de bonnes propriétés mécaniques par rapport au mélange des deux homopolymères correspondants.

- d'autre part, le plastifiant spécifique a deux effets, l'un sur la résine qu'il transforme en "élastomère", l'autre sur la matrice.

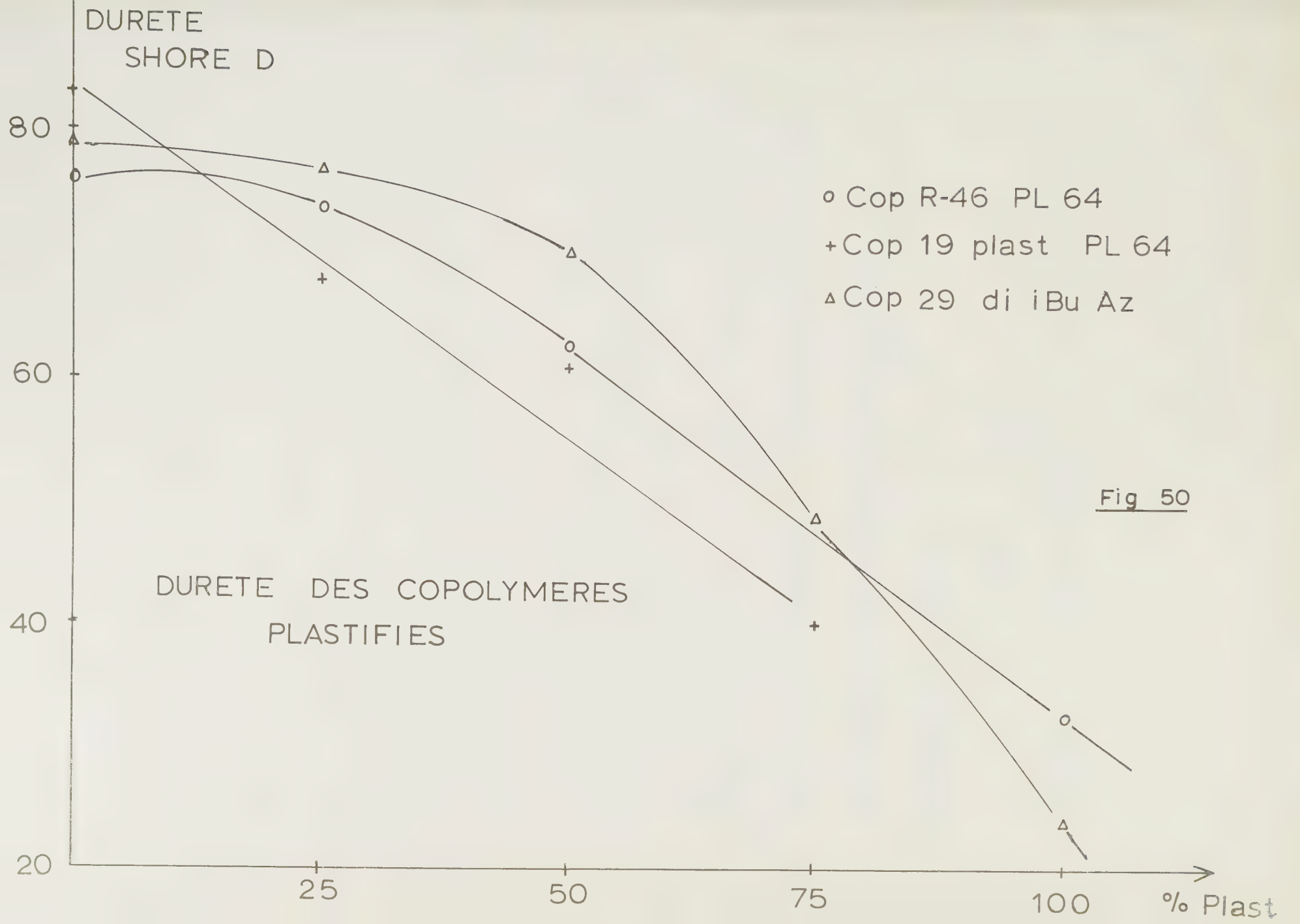

DURETE
SHORE D
80
60
40
20
25
50
75
100
% Plast
o Cop R-46 PL 64
+ Cop 19 plast PL 64
Δ Cop 29 di iBu Az
DURETE DES COPOLYMERES
PLASTIFIES

Fig 50

CHAPITRE III

SYSTEME A TROIS CONSTITUANTS

INTRODUCTION

Après avoir étudié chacun des trois constituants de base de nos diagrammes, nous pouvons aborder l'étude de leurs mélanges ternaires.

Faisons quelques remarques générales qui concerneront tous nos diagrammes :

- Tout mélange moulé est représenté sur le diagramme par un point, accompagné de la valeur de sa résistance au choc. La position du point dans le triangle définit sa composition et sa place par rapport à la zone de compatibilité.

- Désirant restreindre notre étude à de vraies résines, nous en avons écarté les mélanges ayant une dureté inférieure à 55° Shore D. Sur chaque diagramme triangulaire, nous porterons cette limite de dureté en pointillé. Nous ne considérerons donc que les mélanges où seule la phase dispersée est plastifiée.

Résumons les résultats bien connus.

Pour les mélanges résistants au choc, tels que les "polystyrène-choc", et les ABS, il a été établi certaines relations entre la résistance au choc et la structure de ces alliages. Ces facteurs essentiels sont : (63 - 68)

- l'existence d'au moins deux phases,
- la dispersion d'un élastomère dans une résine dure qui forme la matrice du mélange,
- le rôle primordial des copolymères séquencés. On croit pouvoir admettre que le séquencé favorise l'adhésion entre la phase dispersée et la matrice.

Dans le cas du système Polyisoprène, Polystyrène, copolymère séquencé correspondant, KOHLER avait montré l'existence d'un seul maximum de résistance au choc, et ce pour des mélanges incompatibles. Ces mélanges correspondants ont une granulométrie caractéristique. Le rôle de la structure des mélanges semblait donc dans un tel cas, être essentiel.

Diagramme I

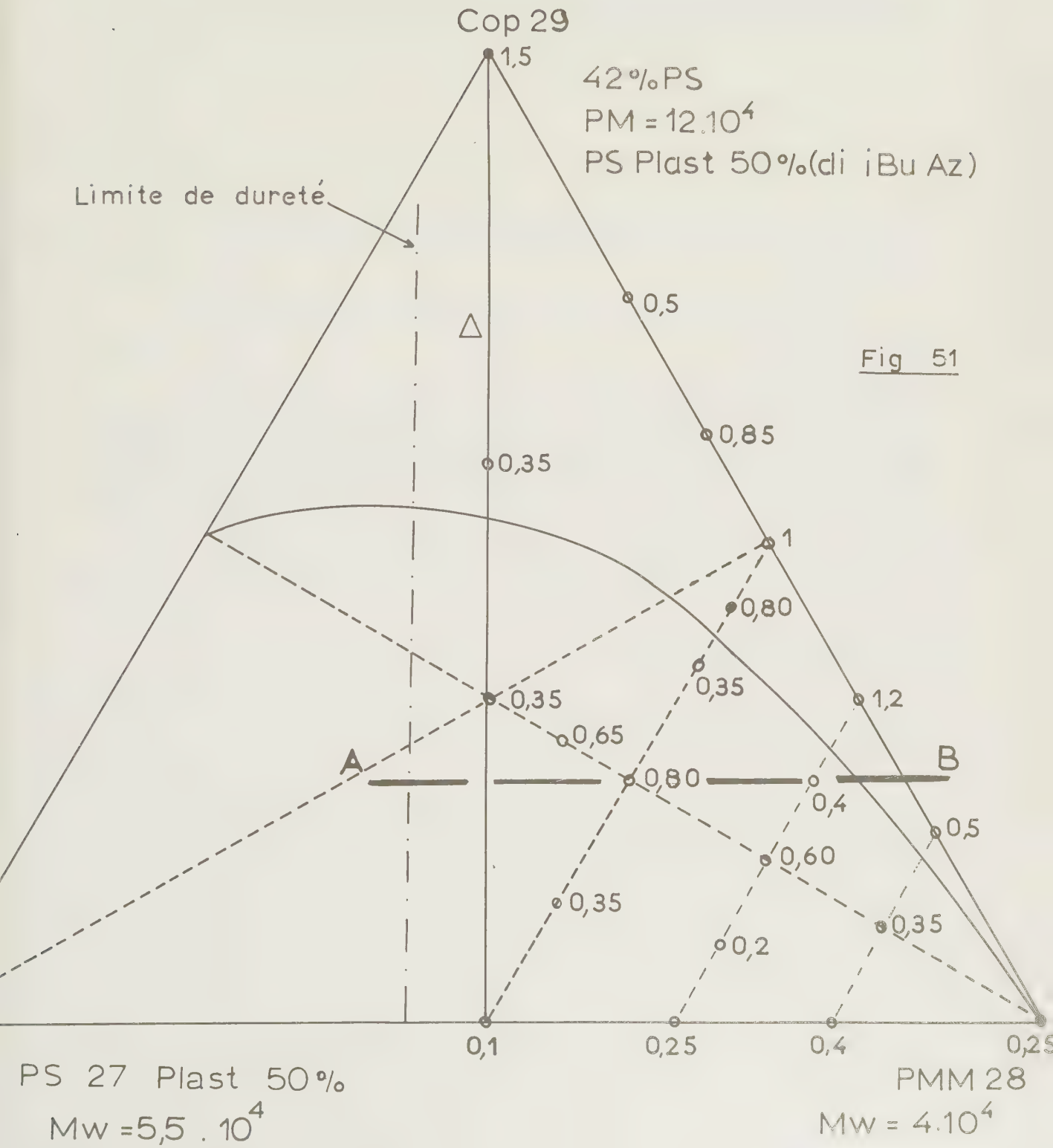


Fig 51

Dans le cas de la plastification spécifique d'une séquence du système PS, PMM, copolymère séquencé correspondant, nous observons de grandes différences par rapport aux systèmes précédents.

Prenons par exemple le diagramme I (figure 51). Nous remarquons :

- un maximum faible de résistance au choc dans la zone incompatible (de valeur 0,8).

- un autre maximum dans la zone dite "compatible", sur le côté PMM 28-cop 29, qui est le plus important du diagramme, puisqu'il atteint la valeur de 1,2.

- de très faibles valeurs de résistance au choc sur la ligne de base.

L'étude morphologique des mélanges révèle que l'introduction d'un copolymère séquencé dans un mélange de deux homopolymères, modifie la taille de la dispersion, et donc l'importance de l'interface des phases en présence. Le taux de copolymère va nous permettre de faire varier à la fois la dispersion et l'adhésion d'une phase à l'autre. Enfin la nature et le taux de plastifiant spécifique utilisé vont nous montrer le rôle également important de la "phase élastomère".

ETUDE DES MELANGES TERNAIRES

Les propriétés de résistance au choc des mélanges ternaires étudiés ici dépendent d'un certain nombre de paramètres.

Schématiquement, les mélanges ternaires résistants au choc peuvent être représentés par une résine dure qui forme la matrice. Dans cette matrice sont noyées des particules que nous supposerons sphériques de la "phase élastomère", c'est à dire de la résine plastifiée. Enfin, nous admettrons que le copolymère, par son rôle d'"agent émulsifiant", assure une certaine "adhésion" entre la matrice et la phase dispersée élastomère.

A partir de cette représentation, nous pouvons essayer d'imaginer les différents paramètres qui affectent la résistance au choc de tels alliages.

Un premier groupe de paramètres concerne la phase élastomère. Ce sont :

- la nature de la phase élastomère, c'est à dire ses propriétés d'absorption de l'onde de choc,

- la quantité d'élastomère, c'est à dire sa concentration dans le mélange,

- la taille moyenne des particules de la phase dispersée.

Un deuxième paramètre est lié à l'interface phase dispersée - matrice. Nous admettrons qu'il est lié à la concentration de copolymère à l'interface, soit encore densité d'occupation de l'interface par le copolymère. Celle ci dépend essentiellement de la quantité de copolymère dans le mélange et également de l'interface, c'est à dire de la structure.

Il faut remarquer que tous ces paramètres ne sont pas indépendants les uns des autres.

Ainsi par exemple, la taille de la dispersion dépend de la nature de la phase élastomère.

La densité d'occupation dépend de la concentration en phase élastomère et de la taille de la dispersion.

Certains paramètres, tel la densité d'occupation ne sont pas directement accessibles. Nous sommes seulement maître de la composition du mélange et de la nature de la phase élastomère.

Il importe de préciser le mode d'évaluation de la densité d'occupation.

1) Nature du copolymère

En effet, nous pouvons remplacer le copolymère séquencé par un copolymère statistique. Dans ces conditions, nous aurons une matrice dans

laquelle il y aura des particules constituées de copolymère statistique plastifié. Nous ne pourrons plus parler alors de densité d'occupation, comme nous l'avions fait pour le copolymère séquencé.

2) Localisation du copolymère

Nous avons supposé implicitement que le copolymère séquencé se plaçait à l'interface, ce qui semble constituer le cas idéal.

Dans certains cas, prévus par les diagrammes de compatibilité, nous pouvons supposer que le copolymère n'est plus localisé à proprement parler à l'interface, mais dans une des deux phases. Il est évident que dans un tel cas, la densité d'occupation sera bien inférieure à celle du cas idéal.

Par l'examen de tous nos diagrammes de résistance au choc, essayons de déterminer les importances respectives de tous ces paramètres.

Force nous a été de sélectionner certains cas où l'un ou l'autre des facteurs reconnus comme essentiels semble bien varier seul.

A. NATURE DE LA RESINE PLASTIFIEE

Ses propriétés mécaniques, qui sont déterminantes pour une bonne résistance au choc, dépendent du taux et de la nature du plastifiant, et du PM de l'homopolymère.

1) - Taux de plastifiant

a) Résistance au choc d'un mélange ternaire en fonction du taux de plastifiant

Prenons par exemple un mélange incompatible de composition 50 % de PMM 28, 25 % de PS 27, et 25 % de copolymère 29. Lorsque nous remplaçons le PS par du PS plastifié de plus en plus riche en Di isobutyl azélate, nous observons une variation de la résistance au choc (figure 52).

La structure des différents mélanges est à peu près la même, dès l'introduction de quelques % de plastifiant.

D'autre part, le taux de copolymère pur varie relativement peu : de 25 % à 19,4 %, lorsque le taux de plastifiant varie de 0 à 75 %. Dans ces conditions, la densité d'occupation est relativement constante.

La variation de la résistance au choc observée dépend donc presque uniquement de la nature de la phase dispersée.

Nous avons vu dans l'étude de la plastification du PS 27 par le Di isobutyl azélate, que nous avions un maximum pour la capacité d'absorption de travail $\frac{1}{2} F \Delta L$ pour un taux moyen de 50 % de plastifiant. Nous retrouverons dans cet exemple une résistance au choc maximale, pour un taux de plastifiant de 50 %.

En résumé, dans la mesure où la structure et la densité d'occupation sont constantes, nous pouvons observer l'influence des propriétés mécaniques de la phase dispersée sur la résistance au choc. Dans de telles conditions, la résistance au choc varie approximativement de la même façon que la capacité d'absorption de travail de la phase dispersée.

RESISTANCE AU CHOC D'UN POINT DU DIAGRAMME EN FONCTION DU TAUX DE PLASTIFIANT

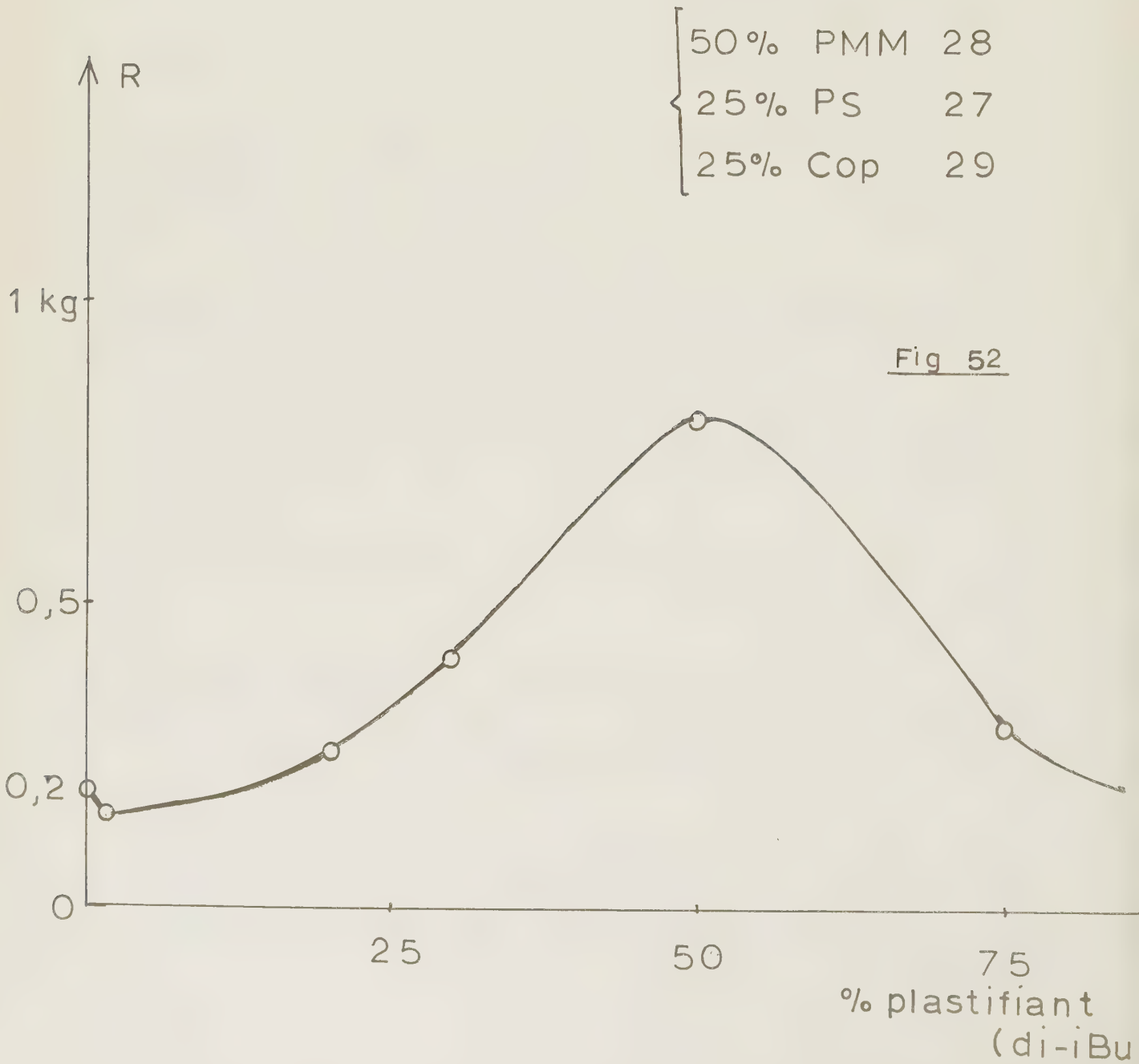


Fig 52

Diagramme II

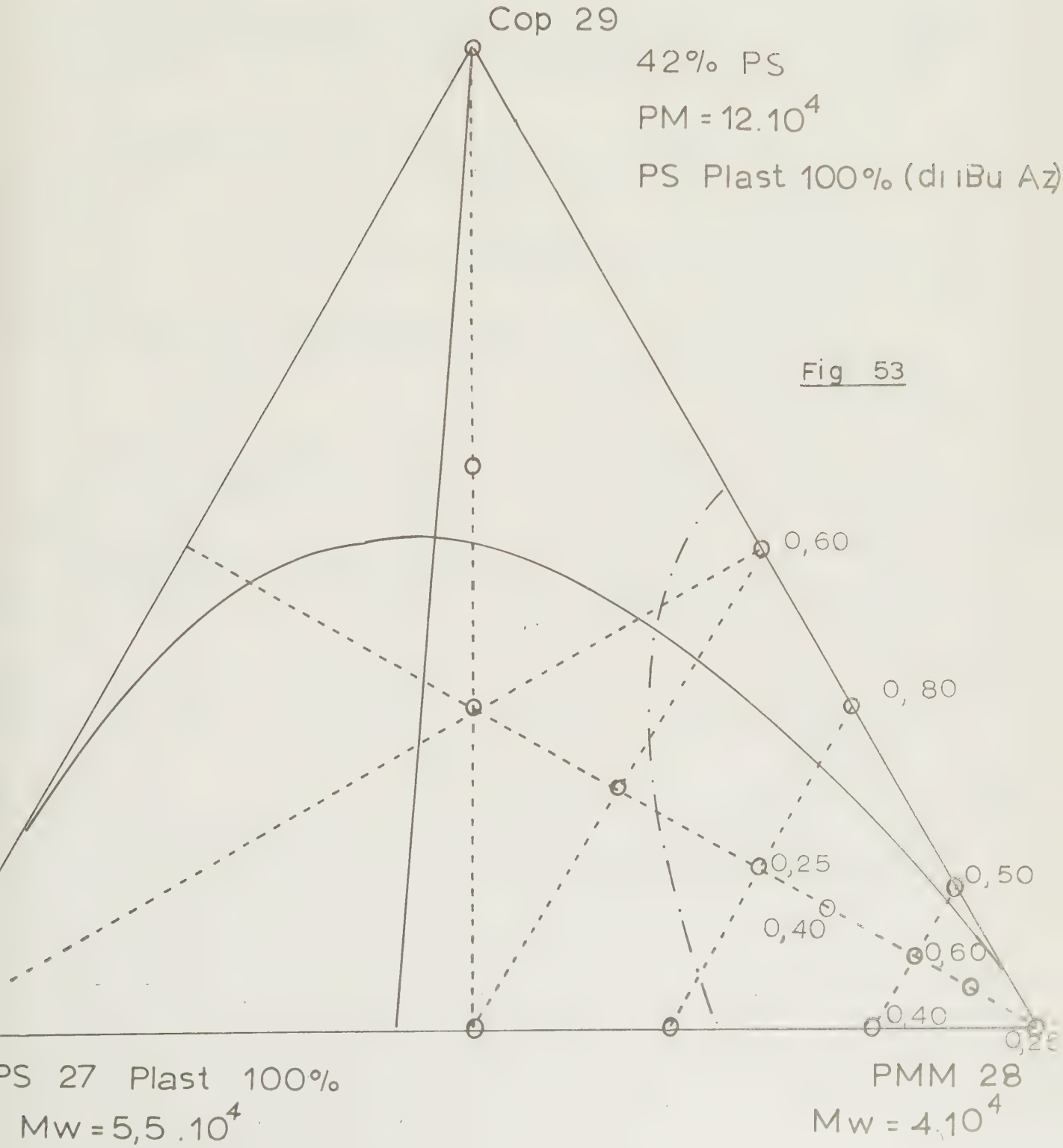


Fig 53

N.B. : Il est à noter que tous ces mélanges ont une dureté supérieure à 55° Shore D, ce qui confirme que la phase plastifiée est bien dispersée dans une matrice de PMM.

c) Comparaison de deux diagrammes à deux taux différents de plastifiant

Considérons les diagrammes I et II (figures 51 et 53), où les taux de plastifiant sont respectivement de 50 % et de 100 %.

L'étude de la structure de ces mélanges nous montre que pour des points homologues des deux diagrammes triangulaires, nous avons pratiquement la même structure.

Nous pouvons constater ici que pour l'ensemble des mélanges du diagramme II, les résistances au choc sont plus faibles que dans le diagramme I.

Ceci confirme le rôle de la phase dispersée qui, pour un taux de plastification de 100 %, a des propriétés mécaniques inférieures à celle de la phase plastifiée à 50 %.

Il est à noter en outre que la présence de 100 % de plastifiant déplace la limite de dureté vers le PMM 28.

2) - Nature du plastifiant

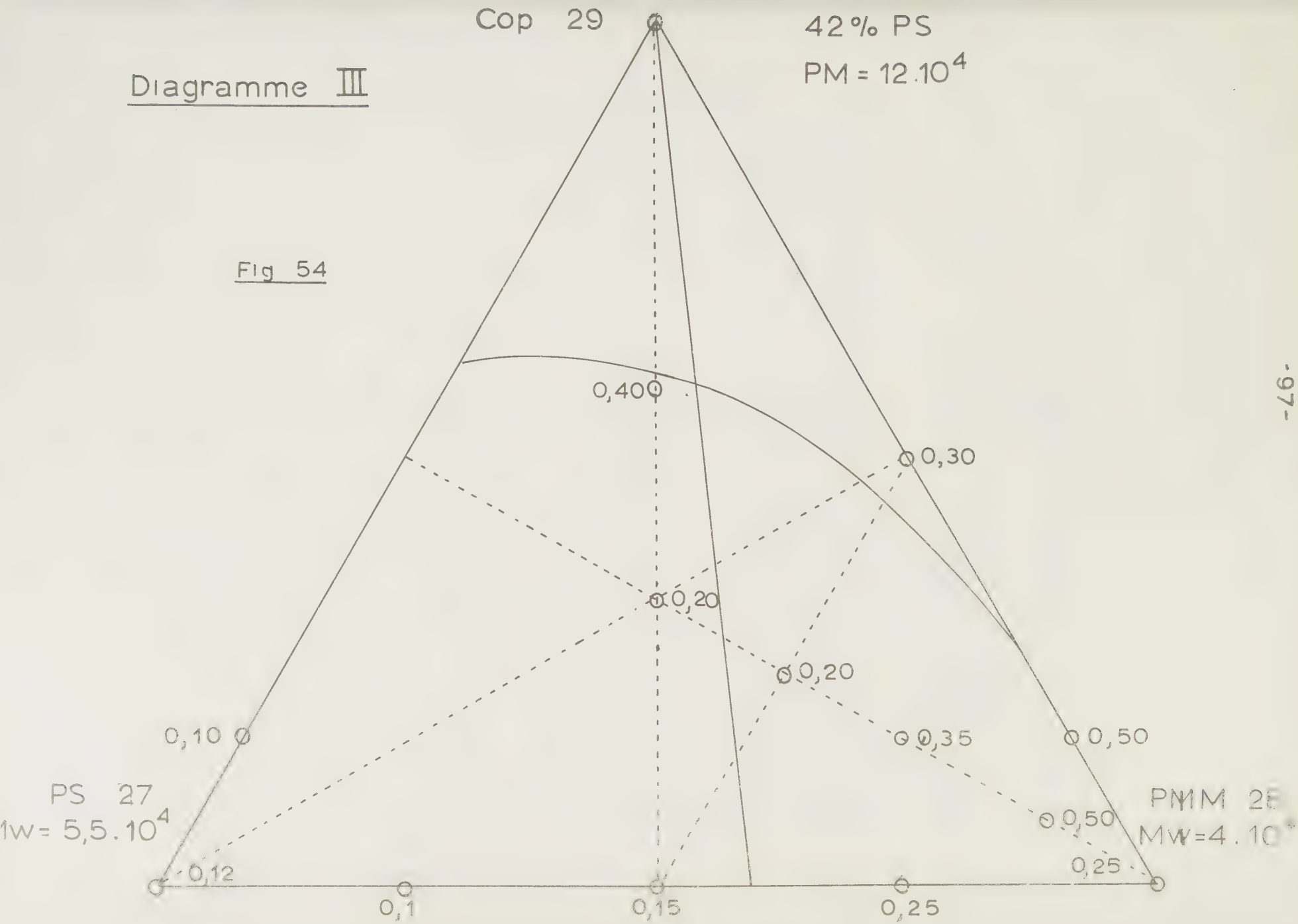
Cette étude sera toujours faite sur les mêmes homopolymères et copolymères, dont le diagramme de référence sans plastifiant (n° III figure 54) donne la résistance au choc de leurs mélanges.

Ce diagramme nous montre qu'en l'absence de phase "élastomère", les résultats de résistance au choc sont médiocres.

Les diagrammes I et IV (figures 51 et 55) montrent l'influence de la nature du plastifiant, pris à deux taux identiques, sur la résistance au choc des mélanges ternaires. L'allure générale des résultats de résistance au choc diffère dans les deux cas.

Diagramme III

Fig 54



Dans le diagramme IV, nous atteignons plus rapidement la limite de dureté, que dans le cas du diagramme I.

Cependant, il est possible de trouver sur le côté copolymère 29 - PMM 28 de ce même diagramme, un mélange ne cassant plus, et ayant une dureté supérieure à 55° Shore D.

Nous pouvons essayer de rattacher ces variations à la nature du plastifiant. En effet, dans l'étude de la plastification du PS, à des taux identiques de plastifiant, nous avons observé des capacités d'absorption de travail différentes avec l'un et l'autre des plastifiants (IV Partie, Chap. II, A). Il est à noter que si la nature du plastifiant modifie les propriétés mécaniques de la phase dispersée, elle peut également modifier l'état de dispersion (voir § C ci-dessous).

Un cas limite particulièrement intéressant est celui du diagramme V (figure 56). Dans ce diagramme, nous n'avons pas à proprement parler de résine "élastomère", puisque la phase plastifiée casse (voir Chapitre II : plastification du PMM). La résistance au choc est médiocre, bien que nous ayons une structure très fine et comparable à celle des autres systèmes plastifiés.

On peut donc affirmer que la nature du plastifiant a un rôle essentiel. Elle permet de faire varier les propriétés de la phase "élastomère", qui entre dans nos mélanges ternaires.

Diagramme IV

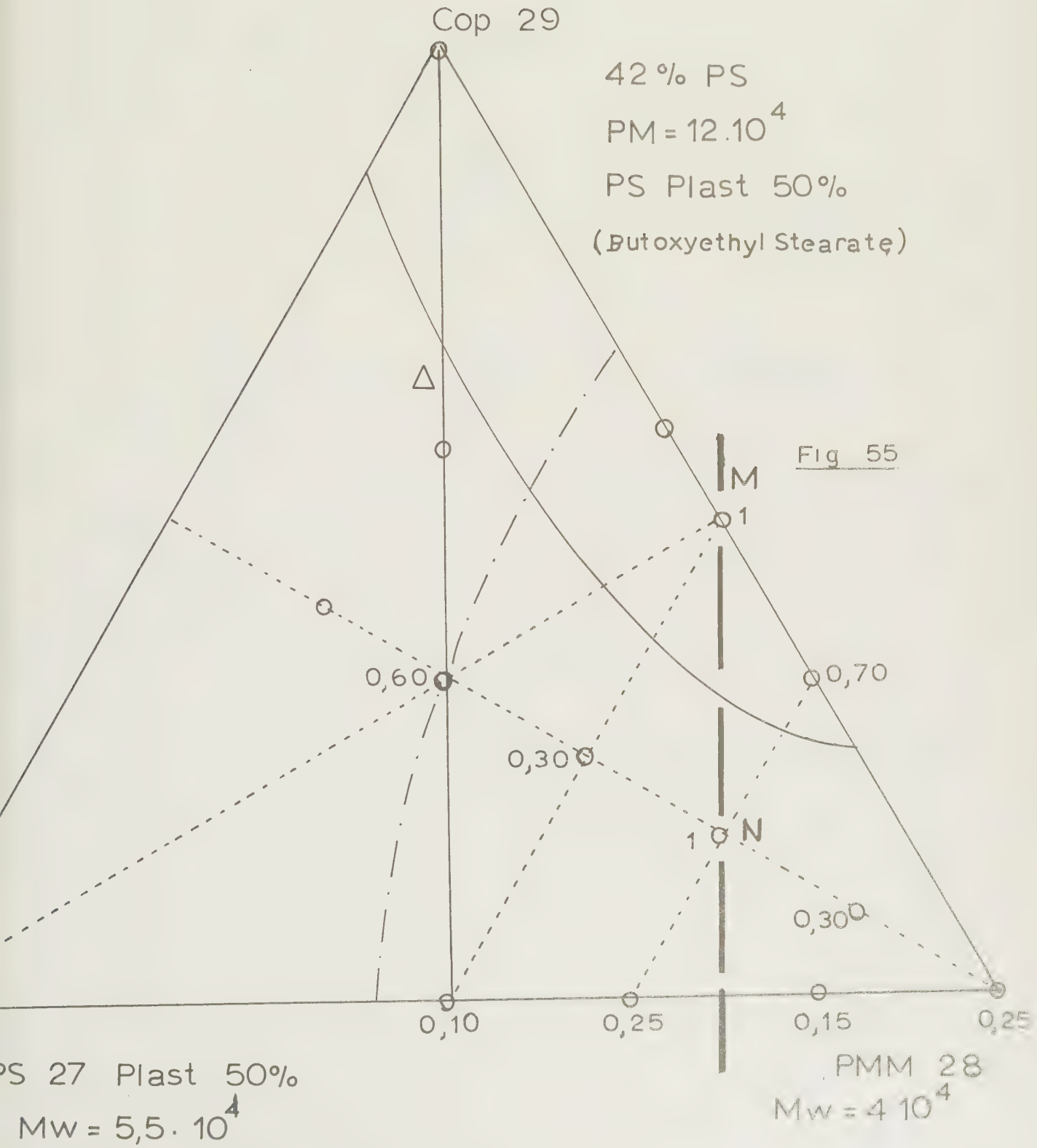


Fig 55

Cop 29

Diagramme V

42 % PS

PM = 12.10^4

PMM Plast 70% (PL64)

Fig 56

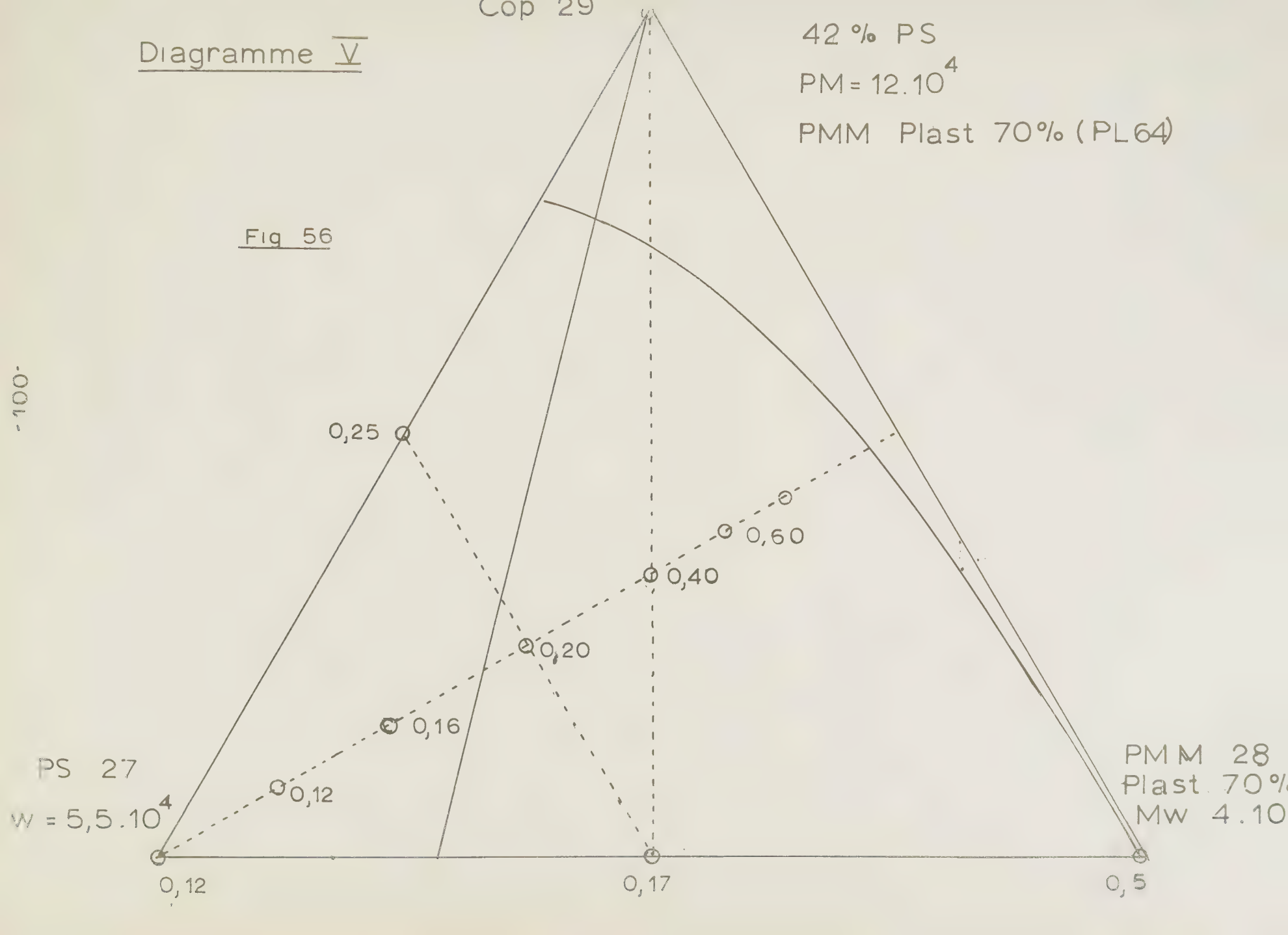
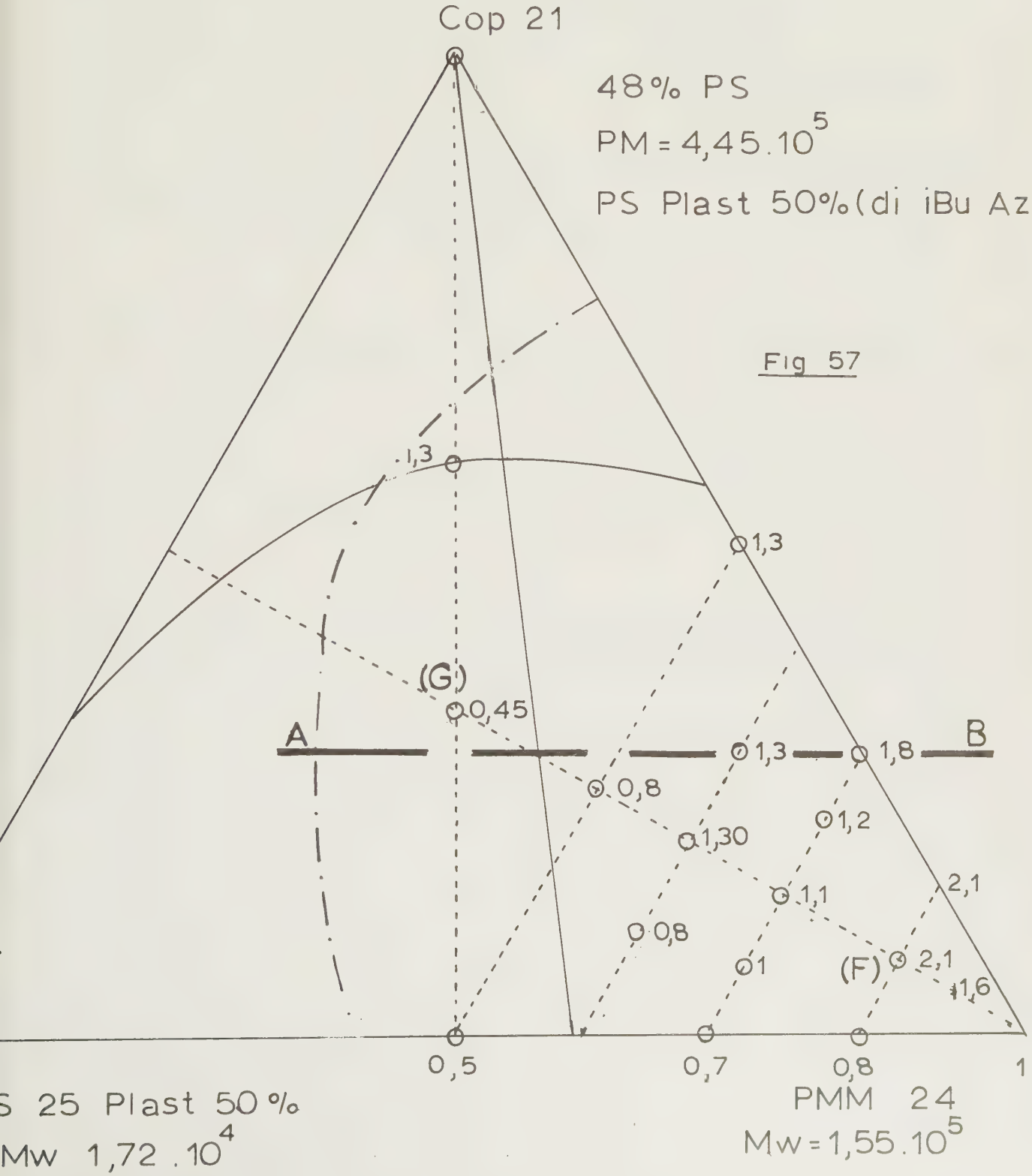


Diagramme VI



3) - Poids moléculaire de l'homopolymère plastifié

Considérons les diagrammes VI et VII (figures 57 et 58) identiques en tous points, sauf en ce qui concerne le PM du PS plastifié.

Le PM du PS 5 est plus que double de celui du PS 25. Il en résulte lorsqu'ils sont plastifiés au même taux, des propriétés mécaniques différentes. En effet, le PS 5 a une capacité d'absorption de travail supérieure à celle du PS 25 (IV partie, Chap. II, A).

Néanmoins, l'examen des deux diagrammes montre que la substitution du PS 5 au PS 25, n'améliore pas la résistance au choc, mais au contraire, tend à l'uniformiser dans le domaine incompatible.

Une amélioration des propriétés de la phase "élastomère", n'entraîne pas forcément un gain dans la résistance au choc. En effet, par une augmentation du PM de l'homopolystyrène, on améliore bien la capacité d'absorption de travail de la phase "élastomère".

Par contre, on diminue considérablement la zone de compatibilité du côté du PS 5. Nous reviendrons plus loin sur ce point en invoquant la localisation du copolymère (voir § C ci-dessous).

Diagramme VII

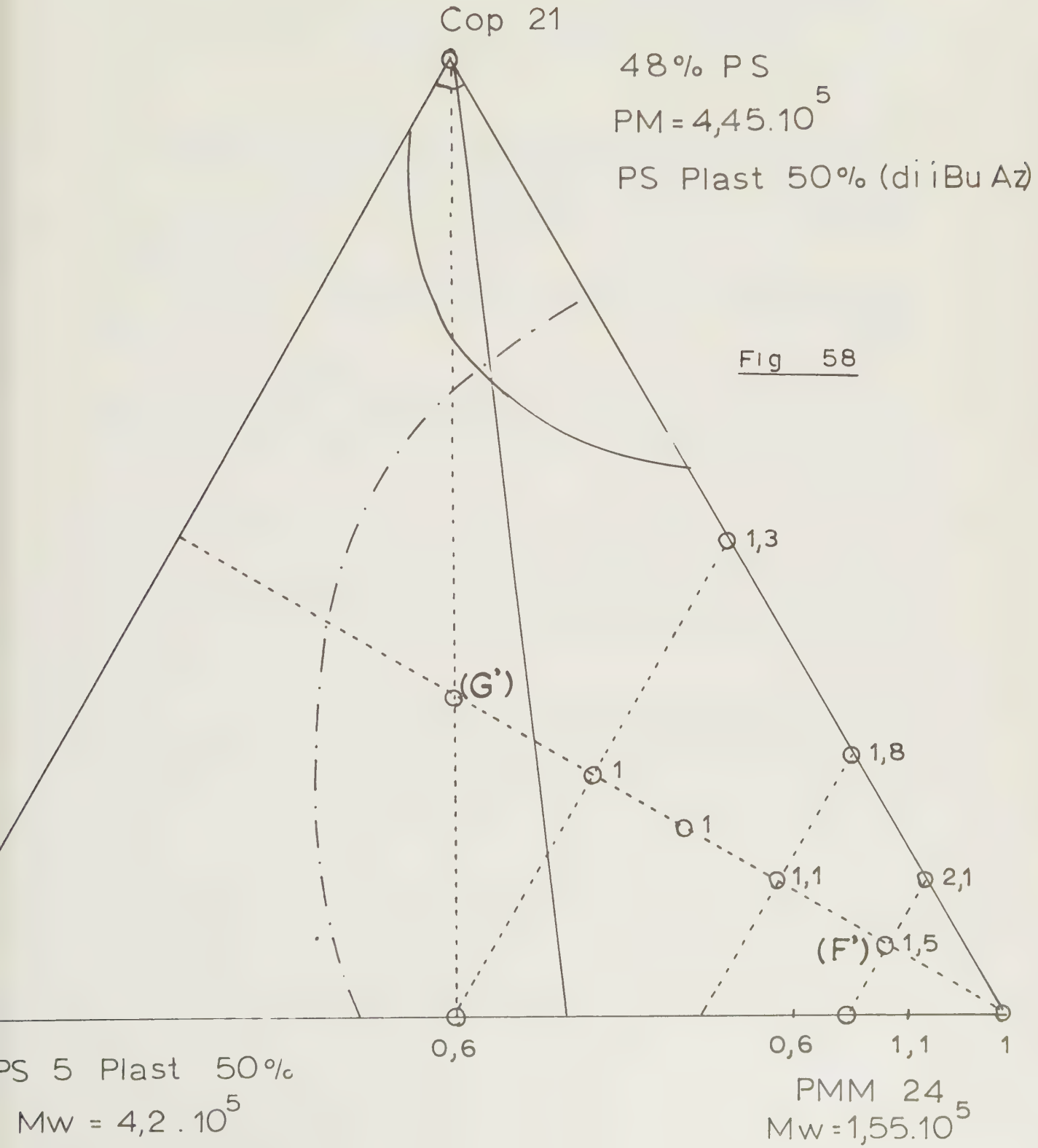


Fig 58

B. TAUX DE RESINE PLASTIFIEE

Nous entendons par taux de résine plastifiée, le pourcentage de résine plastifiée libre non liée au copolymère.

Pour étudier l'influence de ce paramètre, nous devons nous placer sur une parallèle à la ligne de base des deux homopolymères, où le taux de copolymère est constant. Nous nous limiterons, comme toujours, aux mélanges de dureté > à 55° Shore D.

Dans le diagramme VI (figure 57), considérons la droite AB. Si nous nous déplaçons de droite à gauche le long de cette ligne, la résistance au choc diminue, lorsque le taux de résine plastifiée augmente.

Prenons un autre exemple : dans le diagramme I (figure 51), considérons comme précédemment une parallèle AB à la ligne de base des deux homopolymères. Cette fois-ci nous observons que nous passons par un maximum de 0,8 situé dans la zone incompatible, lorsque nous nous déplaçons de droite à gauche.

Il apparaît donc par ces deux exemples que le taux de résine plastifiée n'est pas un facteur prédominant dans la résistance au choc. En effet, une augmentation du taux de résine plastifiée libre peut se traduire soit par une augmentation, soit par une diminution de la résistance au choc.

Il semble que la résistance au choc le long des droites AB varie dans le même sens que la taille de la dispersion, c'est à dire essentiellement en fonction de l'interface. Ainsi, le long de AB du diagramme VI, nous avons un diamètre de particule à peu près constant, tandis que le taux de résine plastifiée augmente de façon continue. Il s'en suit une augmentation de l'interface.

Le diagramme I nous donne un cas inverse : l'interface diminue et passe par un minimum pour la valeur 0,8.

En conclusion, le taux de résine plastifiée ne semble pas constituer un facteur très important pour la résistance au choc.

C. STRUCTURES DES MELANGES

Deux remarques générales sont à faire pour toutes les structures étudiées :

- L'introduction de plastifiant rend remarquablement fine la dispersion de la phase élastomère par rapport au mélange sans plastifiant.

- Le maximum de résistance au choc d'un diagramme correspond souvent à un maximum dans la taille de la dispersion dans le domaine de ces dispersions fines.

La structure des mélanges dépend elle-même de plusieurs paramètres qui sont :

- la composition
- la nature du plastifiant
- la nature du copolymère
- l'allure générale du diagramme de compatibilité.

Etudions l'influence de ces facteurs sur la structure.

1) - Composition du mélange

La présence de quantités croissantes de copolymère séquencé affine la structure (planche I).

D'autre part, plus on s'écarte d'une composition moyenne de 50 - 50, plus la dispersion s'affine (planche IX).

2) - Nature du plastifiant

Pour un mélange de même composition brute, la nature du plastifiant modifie légèrement la taille de la dispersion peut-être par suite de l'abaissement de la viscosité du milieu par rapport au mélange non plastifié (planche II).

Dans le cas du Di isobutyl azélate, nous n'avons pas observé de variation dans la taille de la dispersion pour des mélanges incompatibles de même composition brute, lorsque nous avons fait varier le taux de plastifiant (figure 52).

3) - Nature du copolymère

Si nous remplaçons un copolymère séquencé par un copolymère statistique, la structure devient plus grossière (planche III). Nous attribuons au copolymère séquencé un "effet émulsifiant" que ne possède pas le copolymère statistique.

4) - Diagramme de compatibilité

C'est un facteur essentiel. En effet, l'allure du diagramme de compatibilité permet de déterminer les domaines de composition pour lesquels les mélanges seront incompatibles ou non.

Il est même possible de prévoir l'évolution de la dispersion le long de certaines lignes caractéristiques du diagramme.

Ainsi la planche IV nous montre que la dispersion varie très peu le long de la droite $\frac{\text{cop plast}}{\text{PS plast}} = 1$.

Tous ces points sont très proches de la zone compatible, si bien que la variation de la dispersion est relativement faible. Il est facile de prévoir que si on continue à se déplacer le long de cette ligne, la structure redeviendra plus fine.

Un autre exemple (planche V) nous montre une évolution bien plus marquée de la structure. En effet, lorsque l'on se déplace le long de la droite $\frac{\text{cop plast}}{\text{PS plast}} = 1$, nous nous éloignons de plus en plus de la zone compatible, si bien que la structure devient plus grossière que dans le cas précédent.

Enfin, un exemple relatif à un diagramme où la zone de compatibilité est des plus réduite, nous donne une variation relativement importante et une structure encore plus grossière (planche VI).

Diagramme VIII

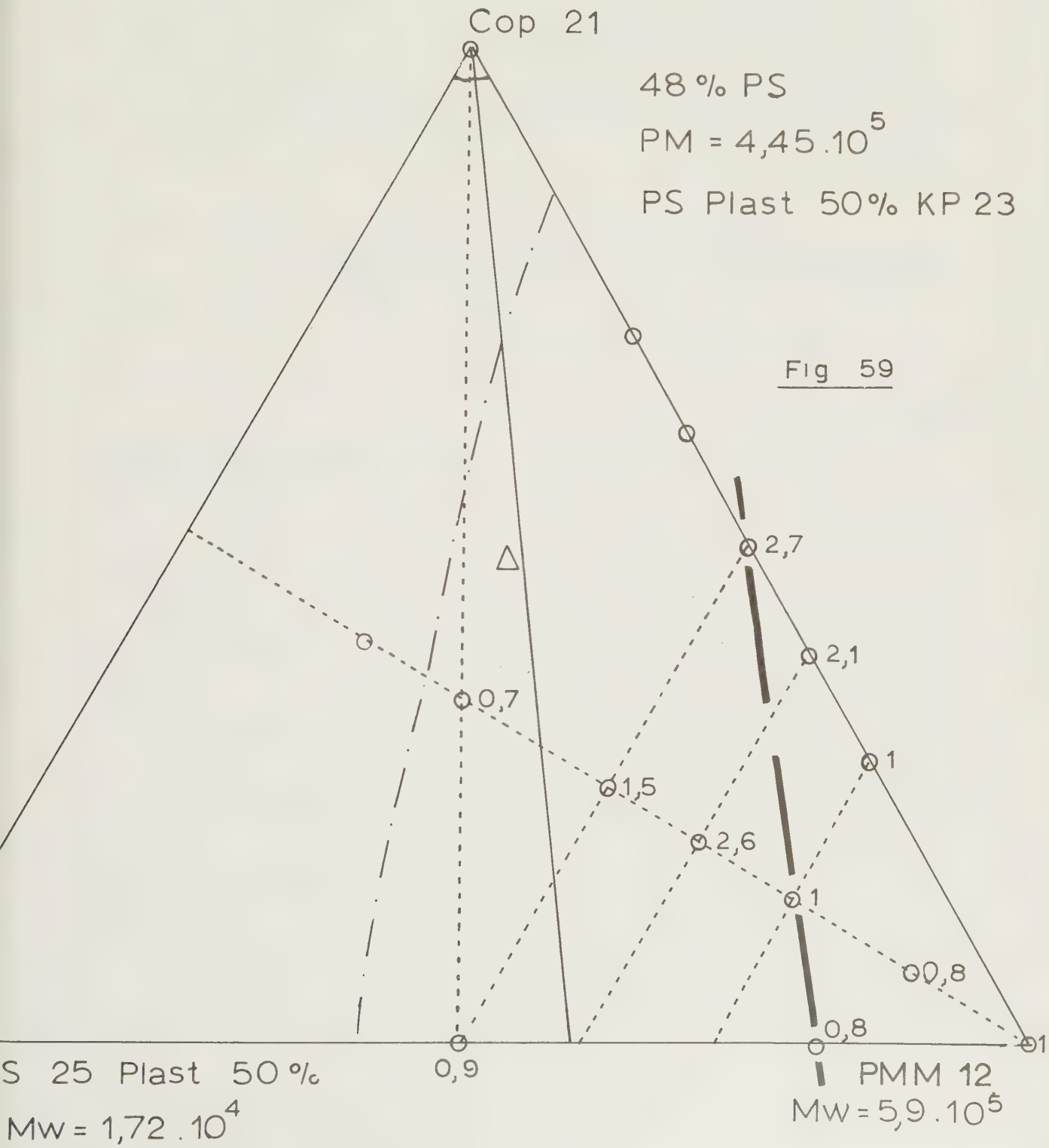


Fig 59

D. DENSITE D'OCCUPATION

Dans le cas idéal où le copolymère séquencé est uniquement localisé à l'interface matrice-élastomère, c'est à dire dans le cas où la zone de compatibilité est relativement symétrique par rapport au PS et au PMM, nous pouvons définir une grandeur : la densité d'occupation. Elle est égale à la concentration de copolymère à l'interface matrice-élastomère. La densité d'occupation telle que nous venons de la définir est proportionnelle à la concentration en copolymère, et inversement proportionnelle à l'interface.

Cette grandeur est également proportionnelle à l'adhésion qui doit exister entre la phase dispersée et la matrice.

1) - Variation du taux de copolymère

Afin de bien mettre en évidence son rôle, nous devons étudier les mélanges où l'on aura même composition brute.

Dans tous nos diagrammes de résistance au choc, pour toute droite parallèle à Δ , nous observons une diminution de la résistance au choc, lorsque l'on remplace la séquence PS liée au copolymère, par de l'homopolystyrène libre.

En fait, dans ces exemples, nous n'avons pas tenu compte de la structure, car ce n'est pas une variable indépendante. Pour être tout à fait rigoureux, il faudrait pouvoir comparer deux mélanges de même structure.

La difficulté d'obtenir une structure identique pour deux mélanges, dont l'un contient du copolymère, résulte du pouvoir émulsifiant du copolymère lui-même, si bien qu'il apparaît une dispersion plus fine dans le cas du mélange contenant du copolymère, que dans celui des deux homopolymères correspondants.

Pourtant en choisissant un couple d'homopolymères de PM élevé, on pouvait s'attendre à avoir sur la ligne de base (voir chapitre IV), une dispersion assez fine et comparable à celle observée en présence de copolymère. C'est le cas du diagramme VIII (figure 59) : nous avons pu obtenir sur une droite parallèle à Δ deux points de même composition brute et de même structure (planche VII).

Nous voyons ainsi que la résistance au choc de 2,7 passe à 0,8, lorsque l'on remplace toute la séquence PS du copolymère, par de l'homopolystyrène.

La densité d'occupation apparaît donc comme un facteur prédominant dans l'étude de nos diagrammes.

2) - Densité d'occupation et domaine de compatibilité

La comparaison des diagrammes VI et VII, déjà examinés plus haut, nous permet de voir que pour deux cas identiques, sauf en ce qui concerne le PM de l'homopolystyrène, la résistance au choc pour des mélanges ternaires diminue lorsque le PM du PS est plus grand.

Ce résultat est en apparence en contradiction avec les résultats vus au § I, 1, a., où nous avions vu que l'amélioration des propriétés mécaniques de la phase dispersée se traduisait par une augmentation de la résistance au choc.

Les mélanges représentés par les points F, F' et G, G'(figures 57 et 58) ont des structures à peu près identiques.

Nous devrions donc nous attendre, à densité d'occupation égale, à une amélioration de la résistance au choc dans le diagramme VII, la qualité de l'"élastomère" étant supérieure à celle du diagramme VI. Or nous avons un effet contraire à celui attendu.

L'examen des diagrammes de compatibilité VI et VII montre que le PS 5 est moins compatible avec le copolymère 21 que le PS 25. On peut donc penser que le copolymère ne se trouve plus situé à l'interface, comme dans le cas idéal, mais préférentiellement dans la phase matrice PMM. On s'écarte donc du cas idéalisé où tout le copolymère serait à l'interface.

Dans ces conditions, la densité d'occupation, et par suite l'adhésion entre les phases, sont considérablement diminuées.

3) - Nature du copolymère

Nous avons vu que la présence simultanée d'un copolymère séquencé en présence de plastifiant (planche I), joue le rôle d'émulsifiant, et assure l'adhésion entre les deux homopolymères. On peut se demander ce qu'il advient lorsque l'on remplace le copolymère séquencé par un copolymère statistique. Le diagramme IX (figure 60) nous en donne un exemple, qui est à rapprocher de la figure 51. En effet, les deux copolymères ont des compositions voisines et des PM comparables.

Nous remarquons un maximum sur le côté PMM - R 45, assez semblable à celui observé dans le cas du copolymère séquencé. L'examen du diagramme montre qu'il y a compatibilité réciproque de R 45 et du PMM 28, par contre, du côté du PS 27, elle est très faible. On peut donc penser que s'il n'y a pas à proprement parler d'effet émulsifiant, comme dans le cas du séquencé, le copolymère statistique peut jouer le rôle de phase de composition intermédiaire entre le PS et le PMM, et ceci d'autant mieux qu'il y aura une certaine compatibilité entre le copolymère et les homopolymères correspondants.

Si nous nous déplaçons à l'intérieur du diagramme, la résistance au choc diminue considérablement, et ne varie que très peu en fonction du % de copolymère. On voit en effet que la compatibilité entre le PS 27 et le R 45 est très faible, et par suite, l'adhésion médiocre.

Ces résultats sont confirmés par l'étude de la structure : sur le côté R 45 - PMM 28, la dispersion obtenue est très fine ; à l'intérieur du diagramme, la dispersion devient très grossière. La planche III nous donne la structure du même point, lorsque le copolymère séquencé est remplacé par un statistique.

C. CONCLUSION

Par la comparaison des différents diagrammes de résistance au choc, nous avons pu mettre en évidence deux facteurs essentiels :

- l'"élastomère" : il faut que le plastifiant, par sa nature, puisse transformer la phase plastifiée en phase "élastomère".

- la densité d'occupation : son rôle est déterminant, elle dépend essentiellement du taux de copolymère, et de la structure, qui elle-même est liée au taux de copolymère.

Dans le chapitre suivant, nous confirmerons l'importance de ces facteurs sur quelques exemples précis de mélanges binaires.

Diagramme IX

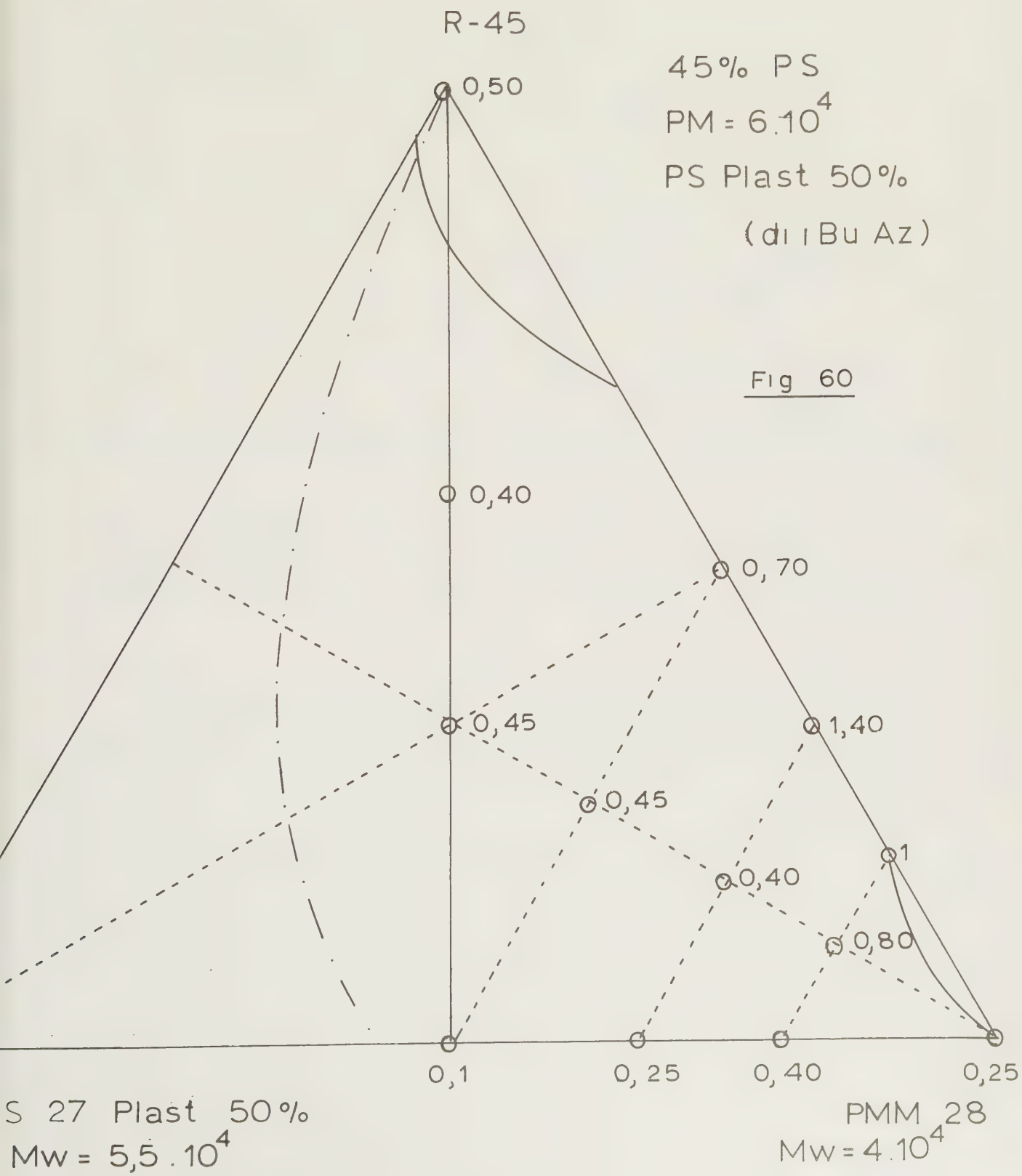


Fig 60

CHAPITRE IV

SYSTEME A DEUX CONSTITUANTS

Nous pouvons considérer deux types de mélanges binaires :

- le mélange de deux homopolymères,
- le mélange d'un homopolymère et d'un copolymère.

A. MELANGE DE DEUX HOMOPOLYMERES

A titre de référence, nous donnons la résistance au choc du mélange des deux homopolymères purs sans plastifiant (figure 61).

Si nous plastifions le PS 27 par le Di isobutyl azélate, à un taux de 50 %, les résultats obtenus figure 62 nous montrent qu'il n'y a pratiquement pas d'amélioration lorsque l'on transforme, dans un mélange de deux homopolymères, le PS par un PS plastifié, comparable à un élastomère.

1) - Influence du taux de plastifiant.

Pour étudier de façon précise l'action de la concentration en plastifiant sur la résistance au choc, nous avons fait varier le taux de plastifiant (le Di isobutyl azélate) pour un mélange donné (75 % de PMM 28 et 25 % de PS 27).

La figure 63 nous donne la variation de cette résistance au choc, et la planche VIII la structure de certains de ces mélanges.

L'action du plastifiant spécifique du PS se manifeste d'abord par une chute des propriétés de la matrice PMM, dès les premiers % de plastifiant.

- MELANGES BINAIRES -
Ligne de base PMM - PS

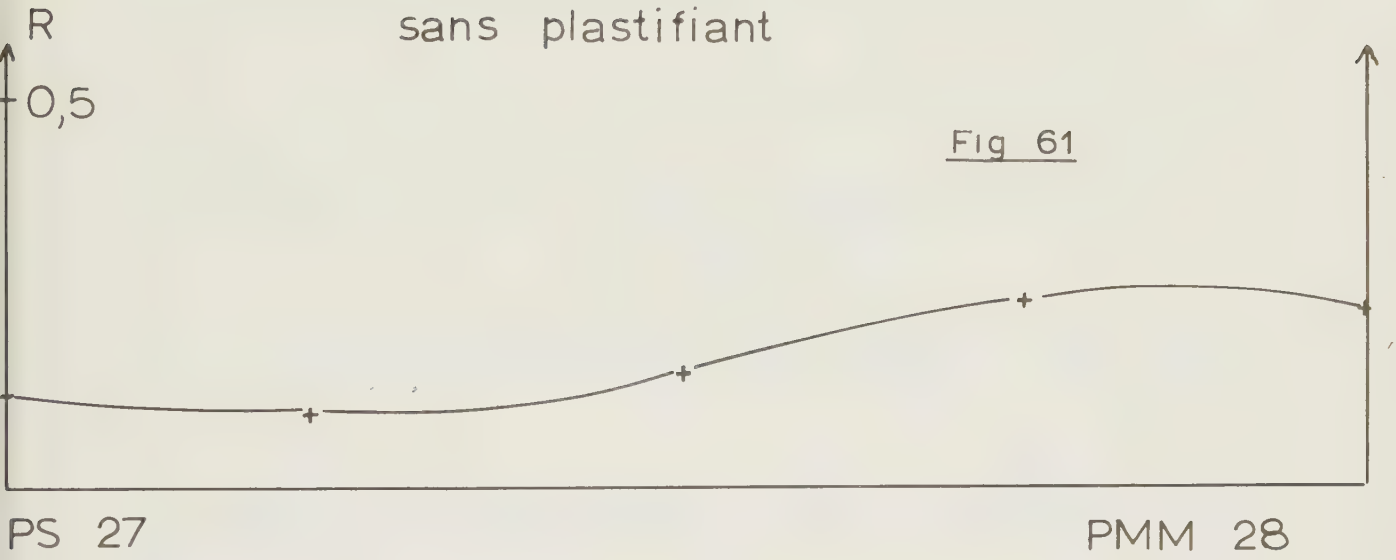


Fig 61

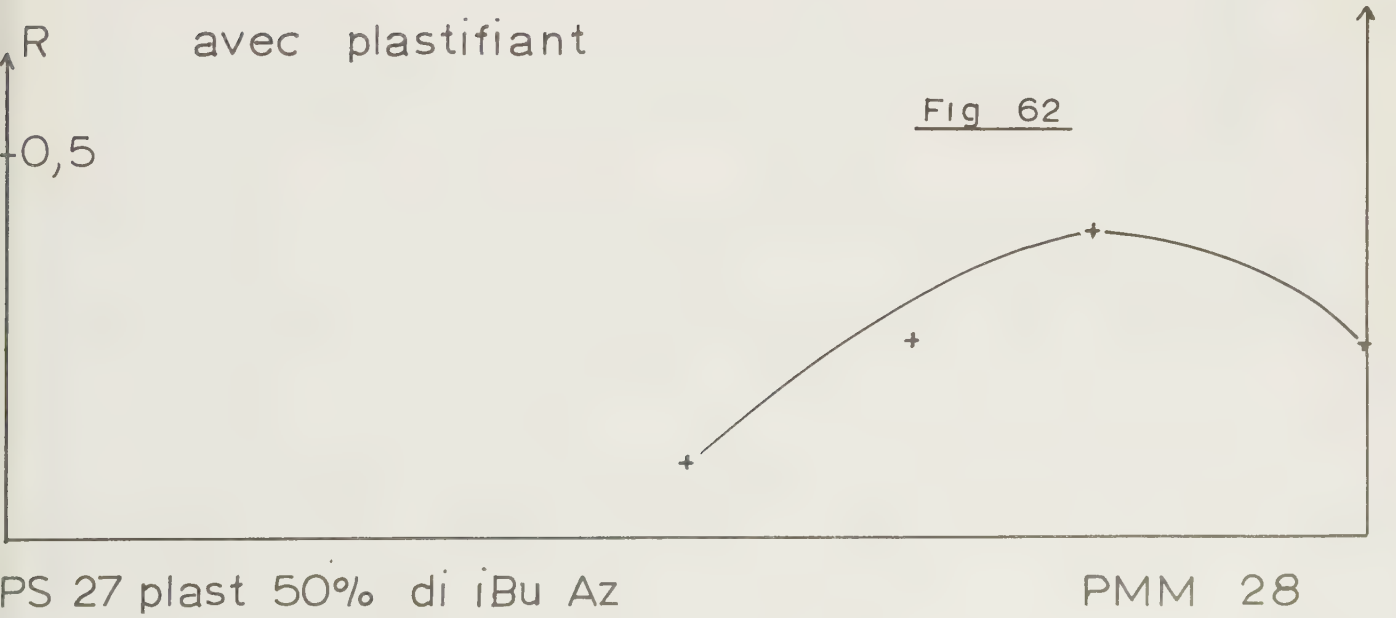
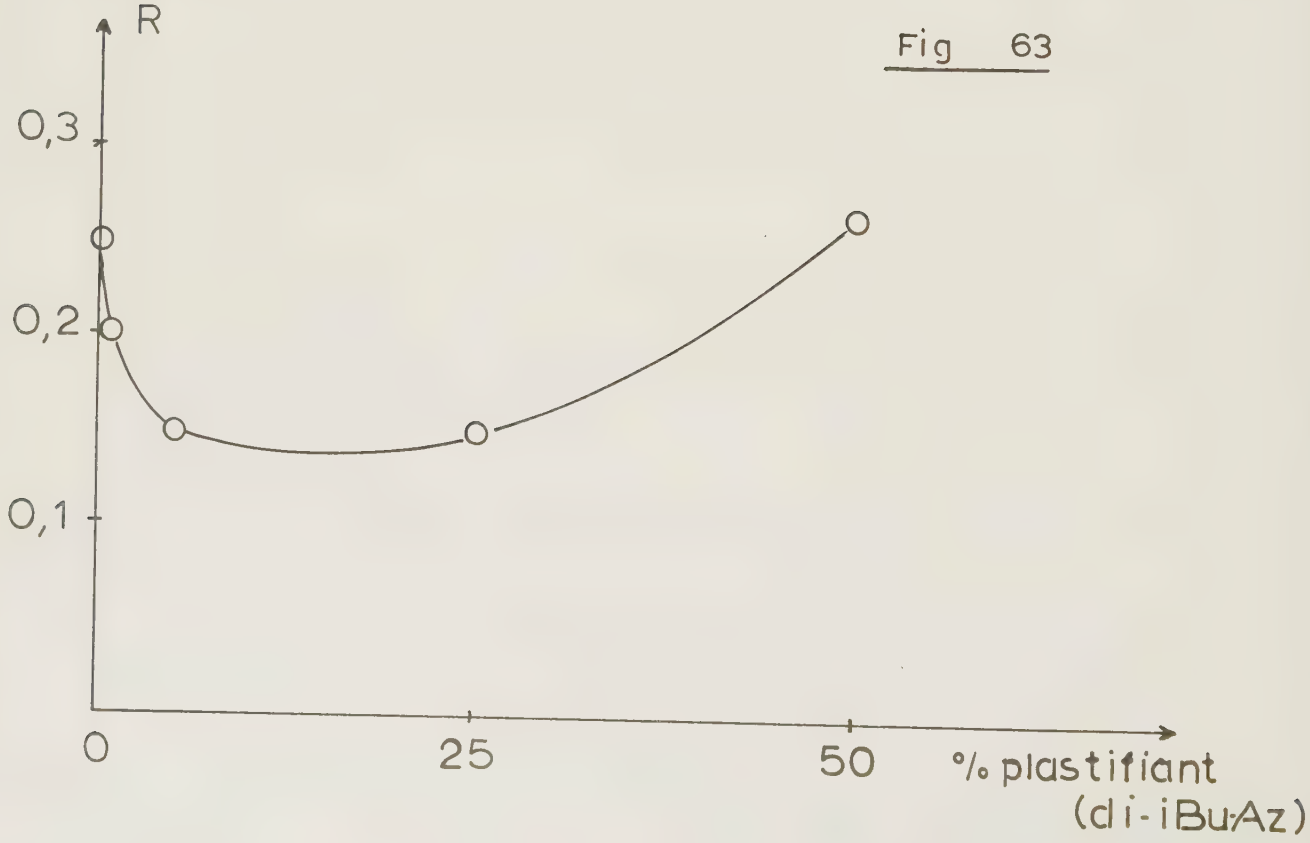


Fig 62

RESISTANCE AU CHOC D'UN POINT DE LA LIGNE DE BASE EN FONCTION DU TAUX DE PLASTIFIANT

{ 25% PS 27
75% PMM 28
PS plast. di-iBu-Az

Fig 63



Pour un taux de 50 % environ, nous savons que le PS est un véritable "élastomère" (voir chapitre II). A ce taux, la résistance au choc remonte à peu près à sa valeur initiale sans plastifiant.

La structure des différents mélanges plastifiés est à peu près identique. Sans plastifiant, elle est assez fine ; la présence d'un pourcentage variable de plastifiant nous donne une dispersion moyenne plus grossière. En effet, le plastifiant abaisse la viscosité du milieu, et permet un réarrangement en plus gros nodules (planche VIII).

En conclusion : à structure identique, la nature de l'"élastomère" semble être ici de peu d'importance, en raison de l'incompatibilité totale des deux phases.

Les résultats montrent que la présence du plastifiant ne suffit pas pour assurer une bonne résistance au choc, pour le mélange de deux homopolymères.

2) - Influence de la nature du plastifiant sur la phase dispersée

Lorsque nous remplaçons le Di isobutyl azélate par le Butoxy éthyl stéarate, la résistance au choc ne s'améliore guère (voir figures 62 et 64).

Nous pouvons dire que pour le mélange des deux homopolymères, la nature du plastifiant ne modifie pas de façon importante les résultats de résistance au choc, et ne les améliore guère par rapport au mélange des deux homopolymères sans plastifiant.

3) - Influence du PM des homopolymères

La figure 65 donne la résistance au choc de deux homopolymères, le PS 25 et le PMM 24, plastifiés à 50 % par le Di isobutyl azélate, et qui ont des PM supérieurs aux PS 27 et PMM 28.

Les résistances au choc obtenues sont supérieures en valeur absolue à celles obtenues par le système PS 27 - PMM 28 (figure 62).

Nous remarquons néanmoins que dans un tel cas, la résistance au choc est toujours inférieure à celle de l'homopolymère pur, le PMM 24.

Il est à noter que l'augmentation des PM entraine une dispersion plus fine.

Ainsi les mélanges de même composition (75 % de PMM) voient leur dispersion passer de ≃ 1,5 µ à 1 µ lorsque l'on passe du couple PS 27 - PMM 28 au couple PS 25 - PMM 24.

On peut penser que c'est l'augmentation du PM qui rend plus difficile le regroupement des séquences de même nature, et empêche la formation de gros nodules.

4) - Conclusion

- La plastification spécifique des mélanges binaires des homopolymères se traduit par une action néfaste du plastifiant sur la matrice, dès les premiers %.

- Le plastifiant ne semble pas améliorer l'adhésion entre les deux phases ; dans les cas les plus favorables, on conservera les propriétés de départ, c'est à dire, les propriétés des mélanges sans plastifiant.

De ce fait, les propriétés de la "phase élastomère", que l'on peut faire varier avec la nature et le taux de plastifiant, ne peuvent se manifester.

B. MELANGE D'UN HOMOPOLYMERE ET D'UN COPOLYMERE

Dans un mélange copolymère séquencé plastifié et PMM, où la phase dispersée et plastifiée sera le PS, et la matrice l'homopolymère PMM et les séquences PMM du copolymère, toute la phase dispersée sera liée chimiquement au polymère.

Dans de tels mélanges copolymère séquencé et homopolyméthacrylate de méthyle, où le PS sera plastifié à un taux déterminé, la nature et les propriétés de la phase élastomère sont fixées.

- MELANGES BINAIRES -
Ligne de base PMM - PS

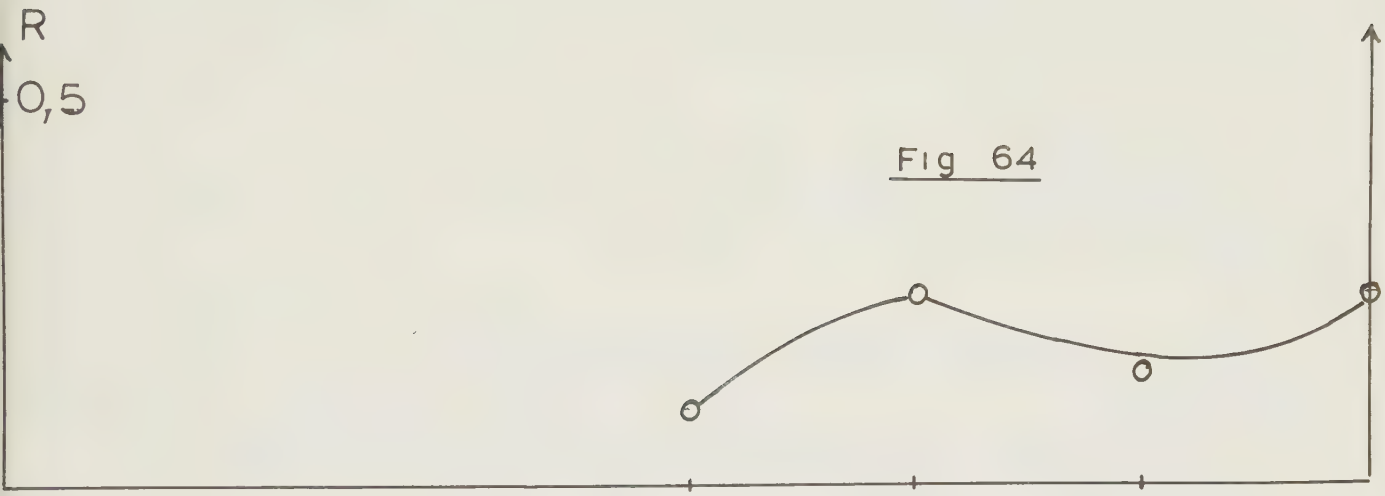


Fig 64

PS 27 plast 50% KP 23 PMM 28

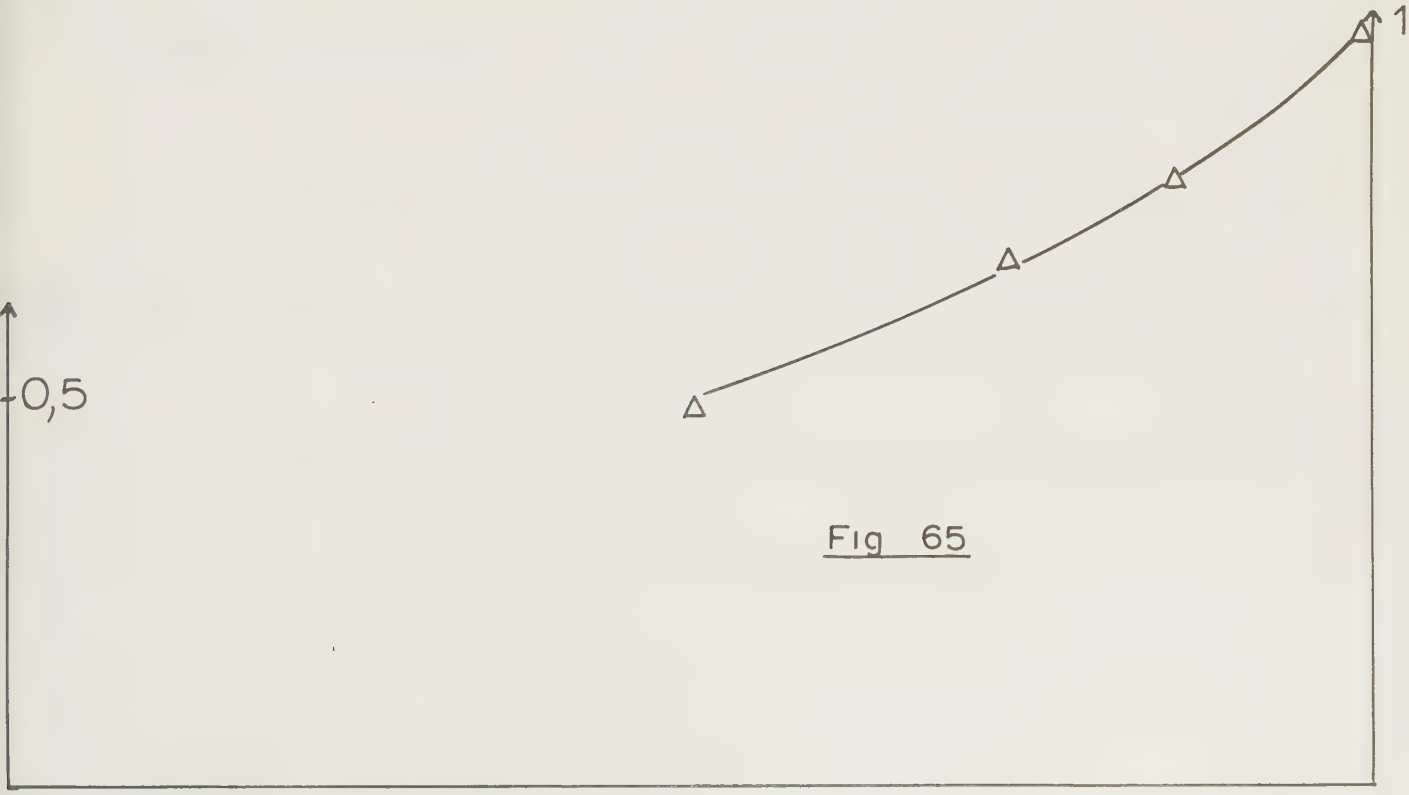


Fig 65

PS 25 plast. 50% di iBu Az PMM 24

Dans ces conditions, les paramètres essentiels seront le taux de copolymère et la structure.

Comme toujours nous limiterons notre étude au cas où la matrice est constituée par la phase résine dure. Nous examinerons successivement l'influence de quelques paramètres.

1) - Influence du taux de copolymère

Prenons le cas de la figure 67 : le PMM, le copolymère, ainsi que le taux de plastifiant sont fixés.

Le maximum observé dépend à la fois de la composition et de la structure, ces deux facteurs étant liés entre eux.

La structure de tous ces mélanges est très fine ; mais le mélange possédant le maximum de résistance au choc présente une dispersion relativement plus grossière.

2) - Influence du taux de plastifiant

La variation du taux de plastifiant fait varier les propriétés de la phase dispersée "élastomère".

Considérons les mélanges PMM 28 - Copolymère 29, où la phase PS sera plastifiée à trois taux par le Di isobutyl azélate, c'est à dire 0 %, 50 % et 100 % (voir figure 66). Ces mélanges sont "compatibles".

- Pour un taux de 0 %, c'est à dire sans plastifiant, la phase dispersée est du PS pur rigide ; la résistance au choc des mélanges est médiocre, quel que soit le taux de copolymère.

- Pour un taux de 50 % de Di isobutyl azélate, nous observons un maximum de résistance au choc très net pour 65 % de PMM 28.

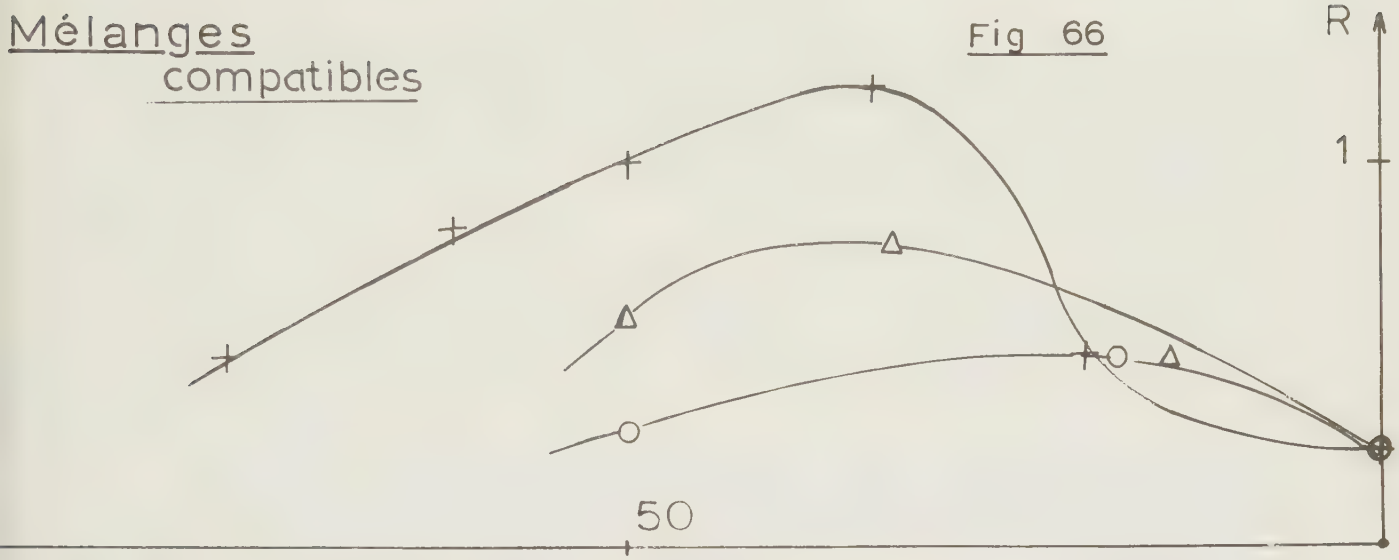
- Pour 100 %, le maximum de résistance au choc subsiste, mais il est moins prononcé que dans le cas précédent.

- MELANGES BINAIRES -

Coté PMM - Cop séquencé

Mélanges compatibles

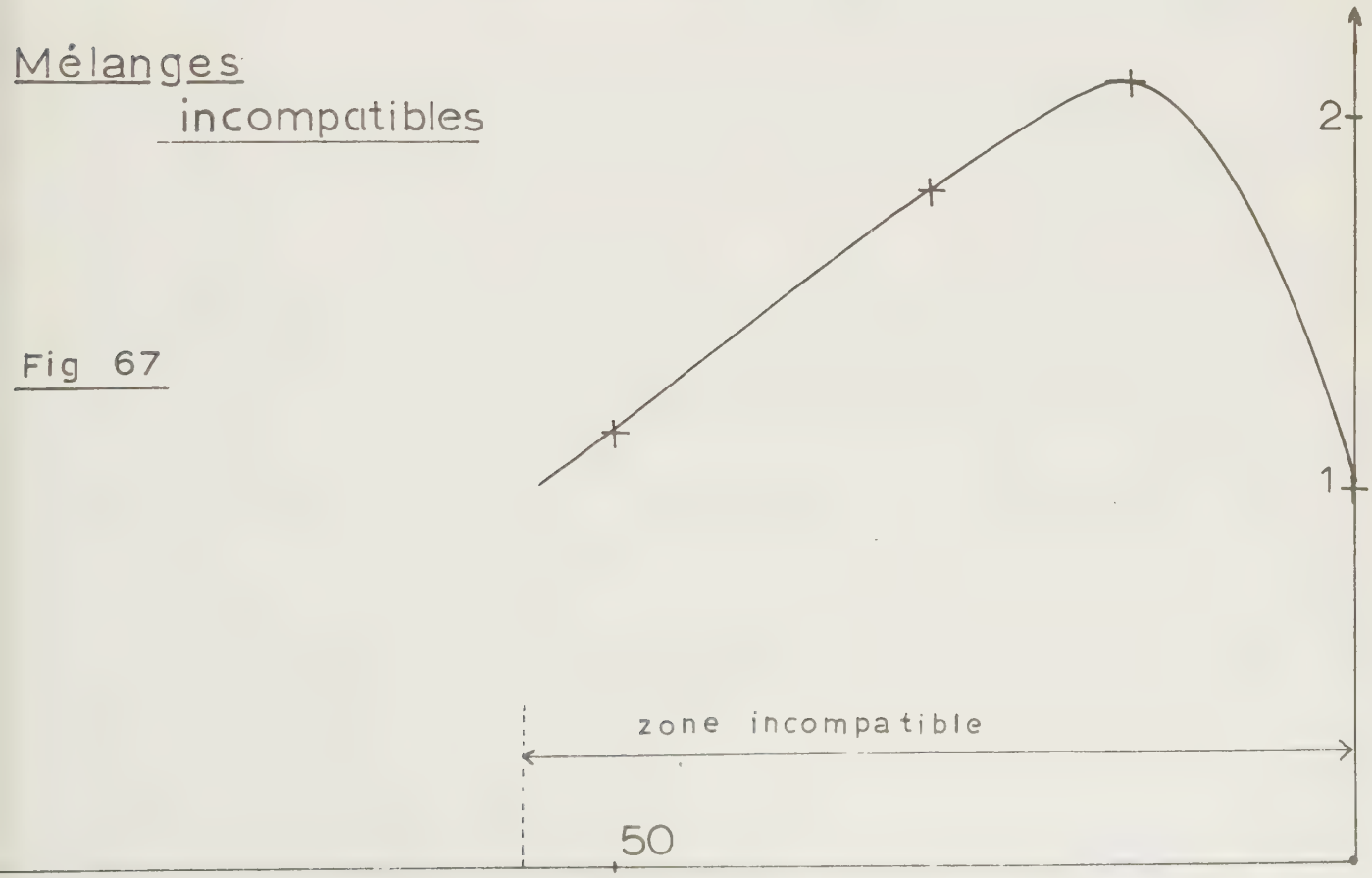
Fig 66



Cop 29 PS plast. 50% di-iBu-Az : + PMM 28
PS plast. 100% di-iBu-Az : Δ
Cop 29 pur : o

Mélanges incompatibles

Fig 67



Cop 21 PS plast. 50% di iBu Az PMM 24

On peut relier les variations de ce maximum à la variation des propriétés de la "phase élastomère". En effet, nous avons vu (chapitre II) que les propriétés de la "phase élastomère", définie principalement par la capacité d'absorption de travail $\frac{1}{2}$ F. Δ L , passent par un maximum pour un taux de plastifiant de 50 %.

Il est à noter que tous ces mélanges moulés, présentant une bonne résistance au choc, sont irisés et transparents et peuvent être considérés comme "compatibles" suivant notre "convention".

Il n'est pas possible, avec les moyens dont nous disposons, de déterminer la taille de la dispersion. Il semblerait à l'oeil que les produits résistant bien au choc aient un degré d'irisation plus grand que les autres.

3) - Influence de la nature du plastifiant

Prenons deux exemples en tous points pareils, sauf en ce qui concerne la nature du plastifiant.

Considérons les mélanges PMM 28 - copolymère 29, plastifiés par le Di isobutyl azélate à 50 % (figure 66), et les mêmes mélanges plastifiés également à 50 % par le Butoxy éthyl stéarate (KP 23) (figure 68).

L'allure des courbes est très différente dans les deux cas. Dans le cas de la plastification par le Butoxy éthyl stéarate, la résistance au choc augmente régulièrement lorsque le taux de copolymère croît. Pour 60 % de copolymère, nous avons un mélange qui ne casse plus, mais qui a une dureté supérieure à 55° Shore D.

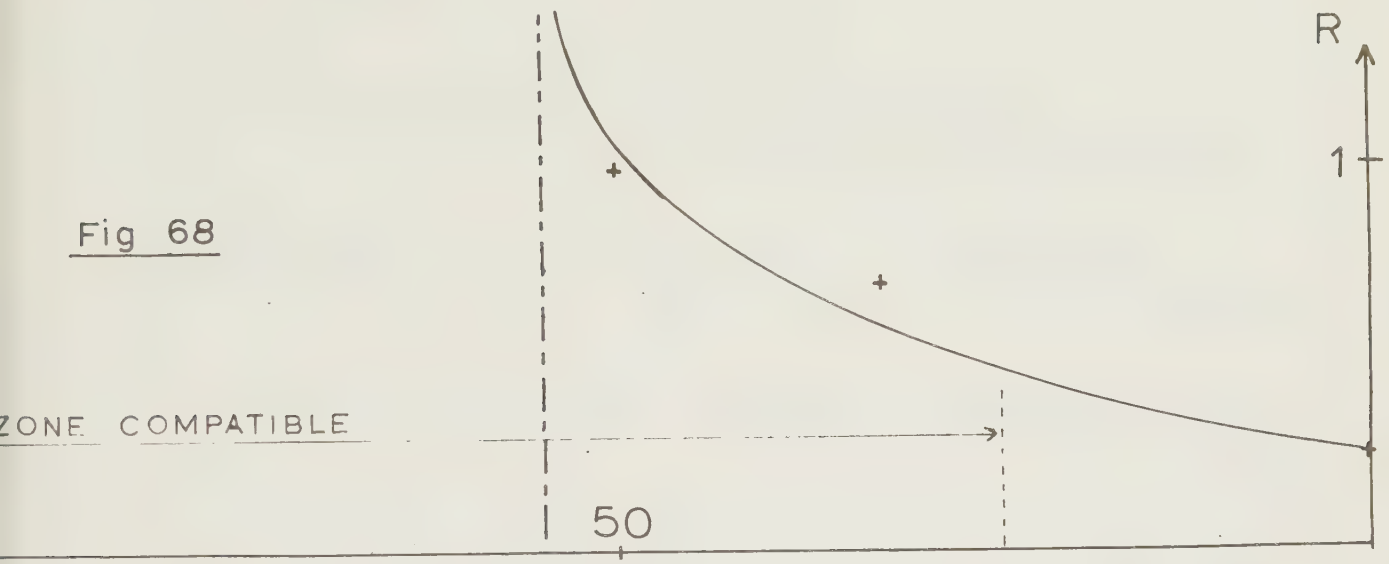
Ce point, situé à l'intérieur de la limite de dureté, peut donc être considéré comme un véritable maximum, car sa résistance au choc est à 5.

Il est également important de remarquer que certains de ces mélanges sont "compatibles" : ils donnent un aspect irisé aux produits moulés. Là encore, la structure est très fine et il n'est pas possible de la déterminer.

- MELANGES BINAIRES -

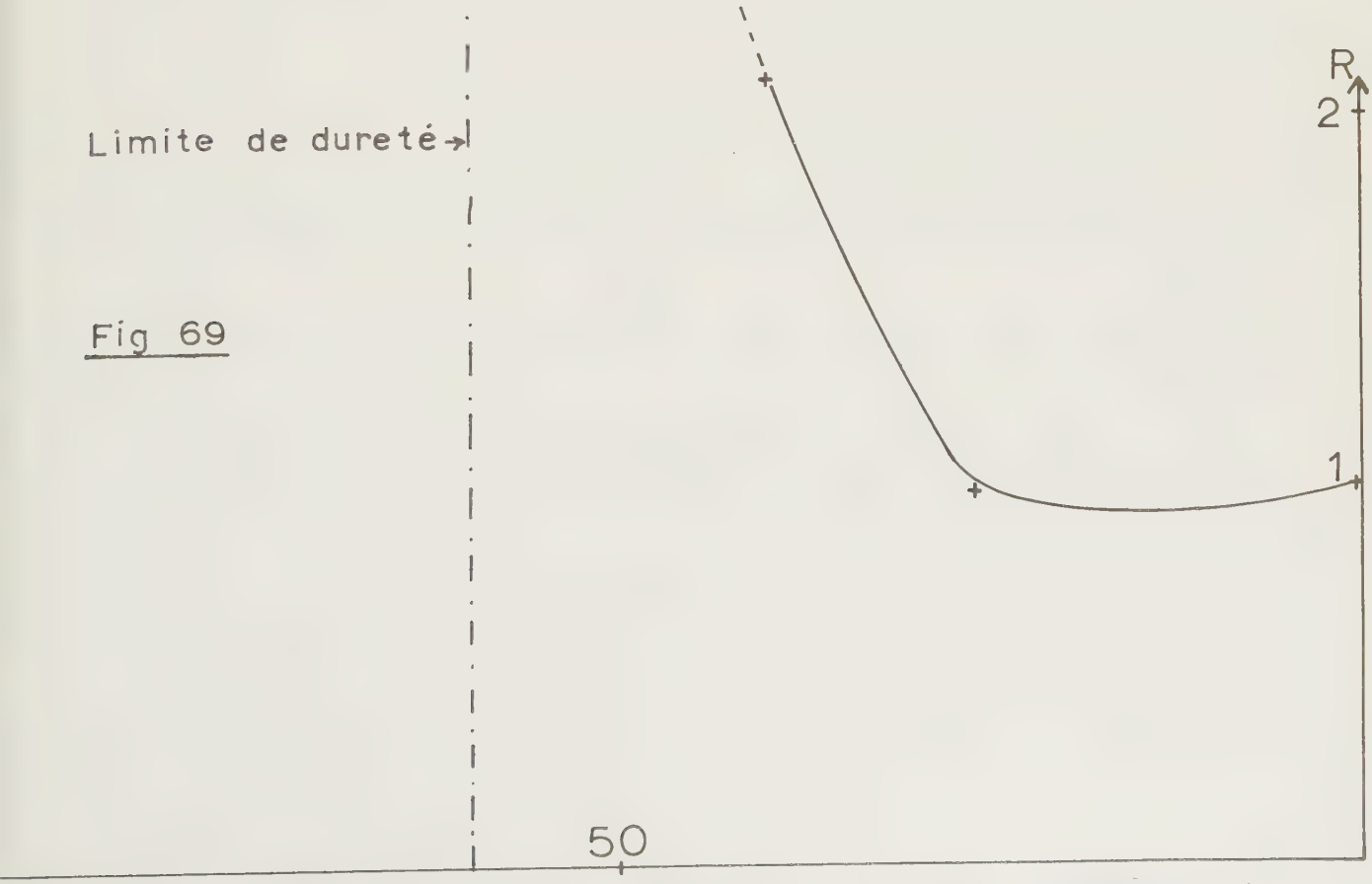
Coté PMM - Cop séquencé

Fig 68



Cop 29 PS plast. 50 % KP 23 PMM 28

Fig 69



Cop 21 PS plast. 50% KP 23 PMM 12

L'exemple donné dans la figure 69 se réfère à un exemple identique au précédent, où à la fois l'homopolyméthacrylate de méthyle et le copolymère ont des PM plus grands.

Les résultats de résistance au choc sont, en valeur absolue, plus grands que dans le cas précédent, mais l'allure de la courbe est identique.

La encore, nous obtenons des mélanges qui ne cassent plus, et qui ont des duretés > 55° Shore D.

En conclusion, la nature du plastifiant se révèle être un facteur important.

4) - Influence de la nature du copolymère

: Nous avons remplacé le copolymère séquencé 29 par le copolymère statistique R-45, qui a à peu près les mêmes caractéristiques en composition et en PM que le copolymère 29.

a) Plastification par le Di isobutyl azélate

La figure 70 donne la résistance au choc des mélanges formés à partir de ce copolymère statistique, plastifié par le Di isobutyl azélate.

La figure 66 rappelle les résultats relatifs au copolymère séquencé.

Nous remarquons qu'il existe pour le copolymère statistique, un maximum situé dans la zone incompatible. La composition de ce maximum est la même que celle du maximum observé pour le séquencé.

b) Plastification par le Butoxy éthyl stéarate

La figure 71 donne les valeurs de résistance au choc pour des mélanges formés à partir de copolymère statistique, plastifié par le Butoxy éthyl stéarate. On observe un maximum correspondant à un mélange contenant 50 % de PMM 28 et situé dans la zone incompatible.

- MELANGES BINAIRES -

Coté PMM - Cop - statistique

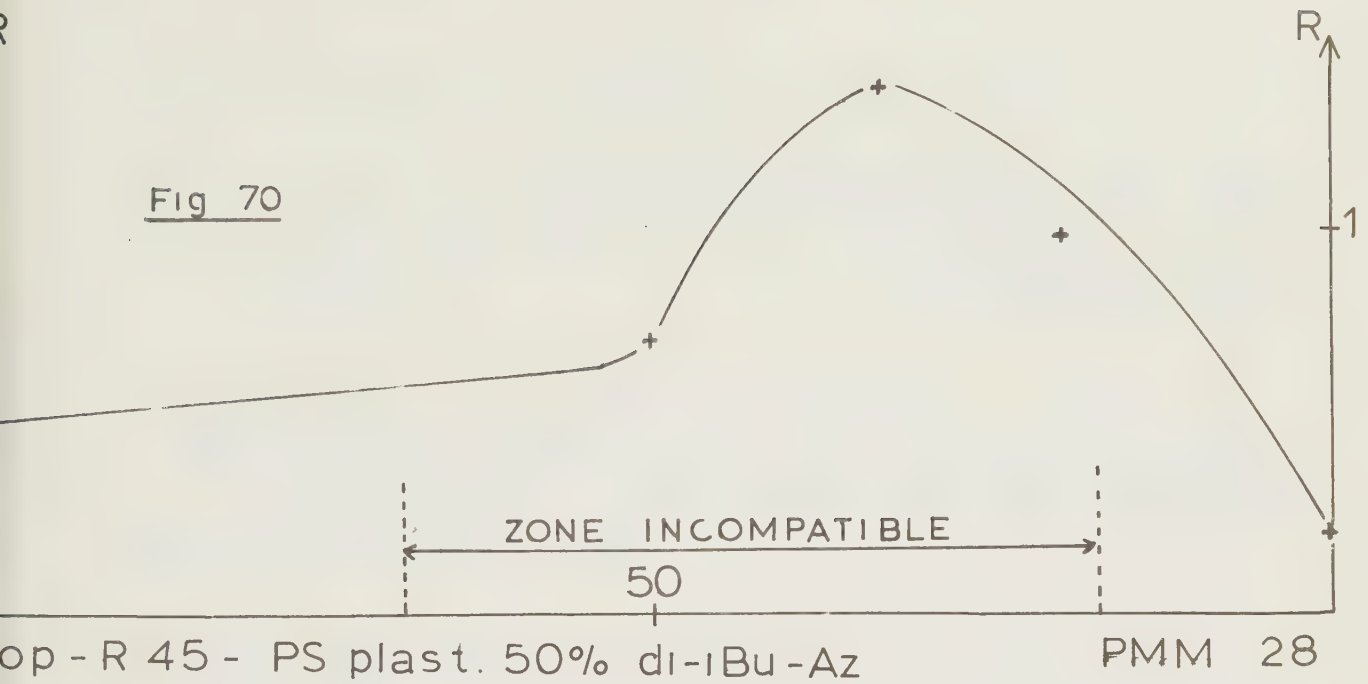


Fig 70

op - R 45 - PS plast. 50% di-iBu-Az

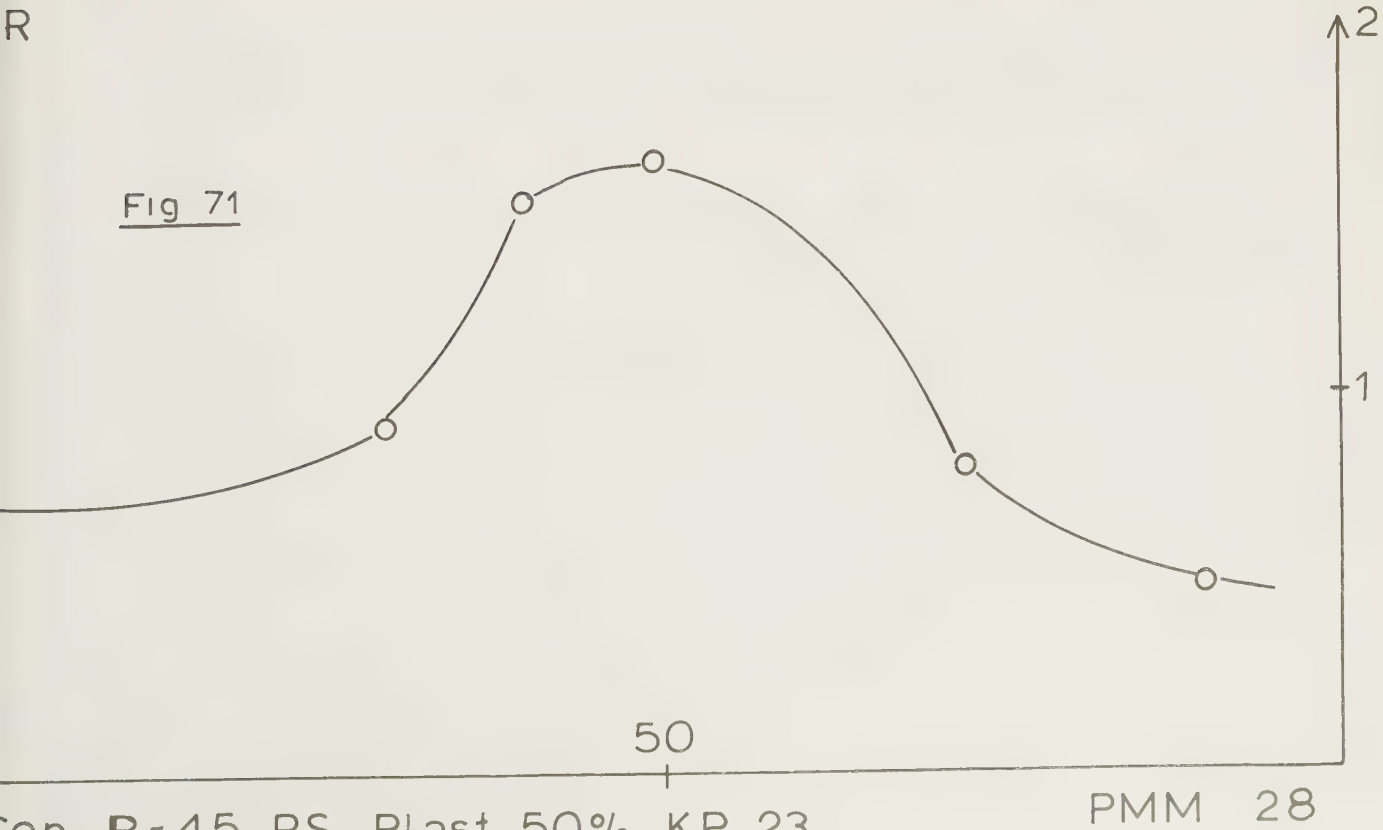


Fig 71

Cop R-45 PS Plast 50% KP 23

Les résultats relatifs au copolymère séquencé plastifié par le Butoxy éthyl stéarate ont été donnés figure 68.

Nous constatons en comparant les deux courbes des différences notables. Dans le cas du copolymère statistique, après le maximum, la résistance au choc décroît pour retomber sur la valeur du copolymère pur, constitué d'une seule phase.

Pour la courbe relative au copolymère séquencé, la résistance au choc devient 5 entre 60 % et 100 % de copolymère (nous savons que le copolymère séquencé est séparé en microphases, et qu'il présente de ce fait une bonne résistance au choc).

La structure de ces mélanges binaires, comprenant un copolymère statistique, est très fine et comparable à celles observées avec des copolymères séquencés.

Le maximum de résistance au choc correspond à un maximum dans la taille de la dispersion (planche IX et figure 70).

Comment expliquer ce comportement du copolymère statistique, alors que nous ne pouvons plus parler "d'effet émulsifiant", comme dans le cas du copolymère séquencé ?

Nous pouvons penser que par sa nature, il diminue la discontinuité entre les deux phases PS et PMM, étant lui-même de nature intermédiaire entre les deux homopolymères.

De plus dans le cas des mélanges homopolymère et copolymère, il existe une compatibilité qui diminue encore la discontinuité de la phase dispersée et de la matrice.

C. CONCLUSION

Dans le cas de mélanges de deux homopolymères, les résistances au choc obtenues sont peu importantes, et ne dépendent que très faiblement des paramètres de :

- composition
- nature de la phase dispersée
- structure.

Par contre, dans le cas de mélanges homopolymère - copolymère, nous obtenons des maxima de résistance au choc élevés, qui dépendent fortement des paramètres envisagés plus haut.

CHAPITRE V

DISCUSSION

INTRODUCTION

Nous avons vu dans le chapitre III que les quatre principaux paramètres dans l'étude des mélanges ternaires étaient :

- la nature de l'élastomère
- la quantité d'élastomère
- le rayon de la phase dispersée
- la densité d'occupation.

Nous ne reviendrons pas sur les deux premiers paramètres, mais par contre, nous étudierons avec un peu plus de détails les deux derniers.

L'état de dispersion de la phase élastomère nous est directement accessible par l'étude microscopique des produits moulés.

La densité d'occupation dépend de la structure et de la composition.

Dans une première partie, nous calculerons la densité d'occupation pour des mélanges dont les points représentatifs sont placés sur certaines droites caractéristiques du diagramme triangulaire.

Nous appliquerons ensuite ce calcul à quelques diagrammes de résistance au choc, afin d'essayer d'en expliquer certaines particularités.

A. CALCUL DE LA DENSITE D'OCCUPATION

Nous rappelons que la densité d'occupation a été définie comme le rapport du nombre de charnières PS - PMM du copolymère à l'interface total séparant les deux phases.

Dans un but de simplification, et pour la commodité du calcul, nous supposerons que :

- les nodules d'"élastomère" sont sphériques,
- le copolymère est situé à l'interface, ce qui représente le cas idéal.

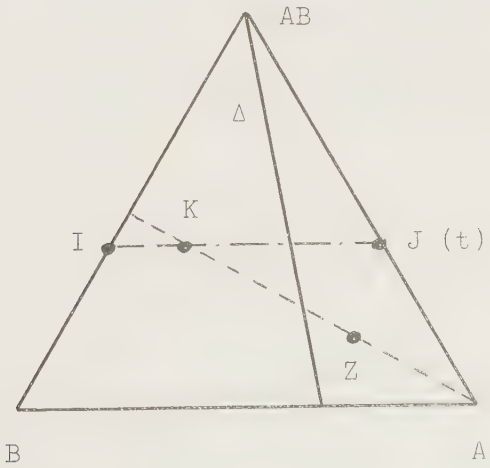
Nous avons besoin, pour calculer la densité d'occupation, de trois grandeurs intermédiaires :

- le nombre de charnières PS - PMM,
- le nombre de nodules d'"élastomère" par cm^3,
- le volume total de la phase dispersée, qu'elle soit sous forme libre ou liée.

1) - Calcul du nombre de charnières PS - PMM

Si $\overline{M}_n$ est la masse moléculaire en nombre du copolymère, pour un mélange de 1 gramme représenté par un point K du diagramme, ayant un taux de copolymère de t avec $0 < t < 1$, le nombre de charnières disponibles est de $\frac{t\,N}{\overline{M}_n}$ N = nombre d'Avogadro.

Figure 72



$\frac{B}{A} = \omega$

2) - Nombre de nodules d'"élastomère".

Le nombre de nodules par cm^3 est calculé en élevant au cube la valeur moyenne du nombre de particules coupées par un segment de droite long de 1 cm sur les coupes des produits moulés.

3) - Volume total de la phase dispersée

a) Volume de la phase dispersée libre

Considérons la droite IJ (figure 72) parallèle à la ligne de base AB. Au point I, toute la phase dispersée est libre.

Si v_s est le volume spécifique de la phase dispersée, au point I, pour un gramme de produit, le volume de la phase dispersée est :

$$(1 - t)\, v_s$$

b) Volume de la phase dispersée liée au copolymère

Pour un copolymère plastifié, nous définissons le rapport en poids

$$\omega = \frac{\text{poids séquence plastifiée}}{\text{poids séquence non plastifiée}} = \frac{B}{A}$$

avec $A + B = 1$

Pour le copolymère, le poids de la phase dispersée est donc :

$$\frac{\omega}{1 + \omega} = \frac{B}{A+B}$$

Son volume

$$\left(\frac{\omega}{1 + \omega}\right) v_s$$

Pour un taux de copolymère de t on a finalement

$$\left(\frac{t\ \omega}{1 + \omega}\right) v_s$$

c) Calcul du volume total de la phase dispersée sur quelques lignes caractéristiques du diagramme triangulaire

- côté AB-A $\left(\frac{t\ \omega}{1+\omega}\right) v_s$ $\quad 0 < t < 1$

- droite IJ $\begin{cases} t = \text{constant} \\ u = \text{taux de B libre} \end{cases}$ $\quad 0 < u < 1 - t$

$$\left(\frac{t\ \omega}{1+\omega} + u\right) v_s$$

- droite $\frac{AB}{B} = 1$ $\quad$ en tout point $t = u$ avec $0 < t < 0,5$

$$\left(\frac{t\ \omega}{1+\omega} + t\right) v_s$$

- droite parallèle à Δ

le volume est constant sur toute parallèle à Δ .

4) - Densité d'occupation

Nous pouvons maintenant calculer pour tout point du diagramme la densité d'occupation à l'aide des trois grandeurs précédentes. Nous connaissons le nombre de charnières PS - PMM.

Le volume de la phase dispersée et le nombre de nodules permettent de déterminer l'interface matrice - "élastomère".

Calculons la densité d'occupation le long de quelques lignes caractéristiques des diagrammes, toujours pour un gramme de produit.

a) Densité d'occupation sur le côté AB-A

Considérons le point J (figure 72) caractérisé par

- un taux de copolymère de t
- un nombre de particules N_j / cm^3.

Le volume de la phase dispersée liée est $\left(\frac{t\ \omega}{1+\omega}\right)\ v_s$

d'où le volume d'un nodule $\left(\frac{t\ \omega}{1+\omega}\right)\ \frac{v_s}{N_j}$

On en déduit son rayon R_j

$$R_j = \left(\frac{t\ \omega}{1+\omega}\right)^{1/3} \left(\frac{3\ v_s}{4\pi}\right)^{1/3} \frac{1}{N_j}$$

puis sa surface $4\ \pi\ R^2_j$

et enfin l'interface total $4\ \pi\ R^2_j\ N_j$

soit $\left[\frac{3}{4\ \pi}\ \left(\frac{t\ \omega}{1+\omega}\right)\ \frac{v_s}{N_j}\right]^{2/3}\ 4\pi\ N_j$

La densité d'occupation est donc égale à $D = \frac{t\ N}{\overline{M}_n} \Big/ \left[\quad\right]$

soit $D = \frac{t}{\left(\frac{t\ \omega}{1+\omega}\right)^{2/3}} \frac{N}{4\ \pi\ \overline{M}_n}\ \left(\frac{4\pi}{3\ v_s}\right)^{2/3}\ \frac{1}{N}$

N étant le nombre de particules par cm.

b) Densité d'occupation sur la droite $\frac{AB}{B} = 1$

En tout point de cette droite, (figure 72), le taux de copolymère t est égal au taux d'élastomère u .

$$t = u$$

Considérons un point z caractérisé par un taux de copolymère et d'"élastomère" t, avec $0 < t < 0,5$

- un nombre de particules N_z / cm^3

Le volume total de la phase dispersée est de

$$\left(\frac{t\ \omega}{1 + \omega} + t\right)\ v_s$$

La densité d'occupation, tous calculs faits, est égale à

$$D = \frac{t}{t^{2/3}\ \left(\frac{2\ \omega + 1}{1 + \omega}\right)^{2/3}}\ \frac{N}{4\pi\ \overline{M}_n}\ \left(\frac{4\pi}{3\ v_s}\right)^{2/3}\ \frac{1}{N}$$

N étant le nombre de particules par cm au point Z.

c) Densité d'occupation sur une droite parallèle à la ligne de base A-B

Considérons la droite IJ, où le taux de copolymère est constant (figure 72).

Au point K, nous avons :

- un taux d'"élastomère" E de u
- un nombre de particules N_K / cm^3

Par un calcul analogue au précédent on trouve pour la densité d'occupation

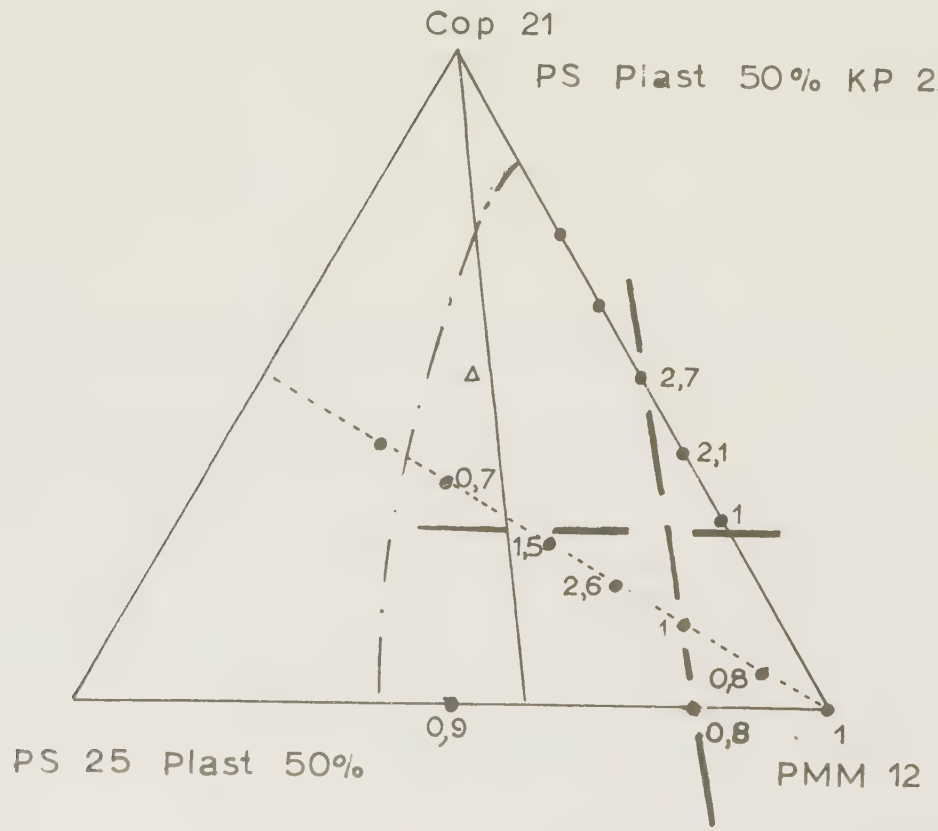
$$D = \frac{t}{\left(\frac{t\omega}{1 + \omega} + u\right)^{2/3}}\ \frac{N}{4\pi\ \overline{M}_n}\ \left(\frac{4\ \pi}{3\ v_s}\right)^{2/3}\ \frac{1}{N}$$

où N est le nombre de particules par cm.

B. APPLICATIONS DU CALCUL DE LA DENSITE D'OCCUPATION A QUELQUES EXEMPLES

Reprenons le diagramme de résistance au choc VIII.Nous savons que dans un diagramme triangulaire, la nature de l'"élastomère" est fixée, et que le taux de résine libre plastifiée est un facteur non déterminant dans la résistance au choc (IV, chapitre III, B).

Il reste donc comme paramètres importants le rayon de la phase dispersée et la densité d'occupation. Essayons de déterminer l'importance respective de ces paramètres sur quelques exemples.



1) - Côté copolymère - PMM

La résistance au choc dépend uniquement du rayon de la dispersion et de la densité d'occupation.

A partir de la composition du mélange et du nombre de particules par cm, nous pouvons calculer le rayon des nodules et la densité d'occupation, à l'aide des formules données ci-dessus, au § A (4, a).

Si nous supposons que le PS plastifié a un volume spécifique égal à la moyenne proportionnelle de celui du PS et du plastifiant, nous pouvons prendre $v_s = 1cm^3$ pour le cas du PS 25 plastifié à 50 % par le Butoxy éthyl stéarate.

Dans le tableau suivant, nous donnons la valeur de ces paramètres.

R choc	1	1	2,1	2,7	∞	∞
t cop	0	0,25	0,375	0,50	0,625	0,72
N 10^{-3}	—	> 4	2,5	2,2	1,5	2
R 10^{3}	—	<0,08	0,15	0,18	0,29	0,23
D 10^{-14}	—	<0,57	1,02	1,30	2,08	1,60
$\frac{D}{R}10^{-17}$	—	—	6,8	7,2	7,2	6,9

On remarque que R et D varient dans le même sens.

2) - Droite caractéristique à $\frac{\text{copolymère}}{\text{élastomère}} = 1$

Sur cette droite caractéristique, pour tout point, nous avons même taux de copolymère et de résine plastifiée.

Dans le tableau suivant, nous donnons les valeurs des paramètres calculées à l'aide des relations du § A (4, b).

R choc	1	0,8	[illegible]	2,6	1,5	0,7
cop = U Elastomère	0	0,06	0,12	0,18	0,25	0,33
N 10^{-3}	—	2,5	2,1	1,25	1,9	2,8
R 10^{3}	—	0,1	0,17	0,33	0,2	0,17
D 10^{-14}	0	0,29	0,43	0,84	0,60	0,45
$\frac{D}{R} 10^{-17}$	0	2,7	2,5	2,5	2,5	2,6

On remarque ici, comme dans l'exemple précédent, que R et D varient dans le même sens, et que le maximum de R et de D correspond au maximum de résistance au choc.

La comparaison des deux tableaux précédents montre que la densité d'occupation est le facteur le plus important.

En effet, sur le côté copolymère - PMM et sur la droite $\frac{\text{copolymère}}{\text{élastomère}} = 1$, nous trouvons par exemple deux mélanges ayant comme résistance au choc 2,1 et 2,6; leurs densités d'occupation sont de 1,02 et 0,84, tandis que la taille de la dispersion passe de 0,15 à 0,33.

Considérons par contre le mélange ayant une résistance au choc infinie sur le côté copolymère-PMM, où R=0,23 et D =1,6. Nous pouvons le comparer au mélange ayant une résistance au choc de 1,5, où R=0,24 et D = 0,60. Dans ce cas, la variation de la résistance au choc suit celle de la densité d'occupation.

3) - Droite Δ à composition brute constante

Afin de confirmer le rôle essentiel de la densité d'occupation, nous pouvons comparer des mélanges à même composition brute et de même rayon de nodule.

Le tableau suivant, toujours relatif au diagramme n° VIII, nous donne les paramètres de trois mélanges à composition brute constante (71 % de PMM).

R choc	2,7	1	0,8
t cop	0,5	0,12	0
$N\ 10^{-3}$	2,2	2,1	2,2
$R\ 10^{3}$	0,18	0,17	0,18
$D\ 10^{-14}$	1,30	0,43	0
$\frac{D}{R} 10^{-17}$	7,2	2,5	—

4) - Conclusion

Pour ces quelques exemples relatifs à un même diagramme, il apparaît que la densité d'occupation varie approximativement de la même façon que la taille de la dispersion.

Son rôle dans la résistance au choc est plus important que celui de la finesse de la dispersion.

C. APPLICATIONS A L'ETUDE DE QUELQUES DIAGRAMMES

1) - Etude de la résistance au choc sur une droite parallèle à la ligne de base

Dans le cas du diagramme VIII, le tableau ci-dessous nous donne les paramètres de deux mélanges.

R choc	[illegible]	[illegible],5
U élastomère	0	0,25
N 10^{-3}	4	[illegible],9
R 10^{3}	0,08	0,24
D 10^{-14}	< 0,57	0,60

Nous observons que pour un taux de copolymère constant de 25 %, une augmentation du taux de résine plastifiée entraîne ici une augmentation de la densité d'occupation, et donc de la résistance au choc.

Prenons maintenant le diagramme VI. Sur une parallèle à la ligne de base, nous avons cette fois-ci un effet contraire au précédent. La structure des mélanges est à peu près constante.

La densité d'occupation décroît lorsque le taux de résine plastifiée augmente. Il en résulte une chute de la résistance au choc.

Le tableau ci-dessous résume ces constatations.

R choc	1,8	1,3	0,8	0,5
U élastomère	0	0,12	0,25	0,37
$N\ 10^{-3}$	3,1	2,4	2,3	2,4
$R\ 10^{3}$	0,10	0,16	0,19	0,20
$D.\ 10^{-14}$	0,73	0,64	0,51	0,40
$\frac{D}{R}10^{-17}$	7,3	4	2,6	2

Pour l'ensemble du diagramme VI, lorsque nous nous déplaçons de droite à gauche, la résistance au choc décroît, car l'effet de dilution par de l'homopolymère plastifié est prépondérant sur l'effet de la structure et entraîne en conséquence une chute de la densité d'occupation. Ceci a pour résultat de ne donner qu'un seul maximum, situé sur le côté copolymère 21 - PMM 24.

Il est à noter que dans le cas du diagramme VIII le copolymère se révèle comme agent dispersant moins efficace que dans le cas du diagramme VI.

2) - Interprétation des deux maxima de résistance au choc

a) Diagramme I

Considérons dans le diagramme I une droite parallèle à la ligne de base et passant par le maximum de résistance au choc 0,8 de la zone incompatible (figure 51).

Si nous nous déplaçons de droite à gauche le long de cette parallèle, la structure est tout d'abord très fine, et pratiquement constante (mélanges "compatibles").

Elle augmente ensuite très légèrement et passe par un optimum pour le maximum de résistance au choc 0,8 (voir planche n°IV).

Le taux de copolymère étant constant sur cette parallèle, on peut prévoir les variations de la densité d'occupation.

Elle doit tout d'abord décroître, car la structure est pratiquement constante, tandis que la quantité de résine plastifiée augmente. Ceci correspond à une dilution du milieu par de l'homopolymère plastifié. La résistance au choc passe par un minimum de 0,4 dans ces conditions.

A partir du moment où la structure devient relativement plus grossière, cet effet de dilution n'est plus prépondérant. La densité d'occupation peut passer par un maximum, expliquant ainsi le maximum de résistance au choc de 0,8.

Nous avons un deuxième maximum de résistance au choc sur le côté copolymère 29 - PMM 28, situé dans le domaine "compatible". La structure de ces mélanges est très fine, et il est à prévoir que pour avoir une densité d'occupation relativement importante, c'est à dire une bonne résistance au choc, il faudra des quantités importantes de copolymère. Ceci explique que pour le maximum de résistance au choc du côté copolymère 29 - PMM 28, les quantités de copolymère seront plus importantes que pour le maximum de la zone incompatible.

b) Diagramme IV

Le diagramme IV nous donne un exemple encore plus net de l'existence de ces deux maxima.

Considérons la droite perpendiculaire au côté correspondant au mélange des 2 homopolymères et passant par les deux points M et N correspondants aux mélanges de résistance au choc égale à 1.

On peut penser que si en M, la structure est bien plus fine qu'en N, la densité d'occupation pourra être plus grande en M qu'en N, et dans ces conditions on peut concevoir que les mélanges aient même résistance au choc.

Il est à noter que, comme dans l'exemple fourni par le diagramme I, le maximum "compatible" nécessite une quantité de copolymère plus importante que le maximum de la zone incompatible.

c) Conclusion

La densité d'occupation nous permet de rendre compte de certaines particularités observées dans la résistance au choc.
Elle est un paramètre important des systèmes ternaires plastifiés.

CONCLUSION

Au cours de cette étude des mélanges plastifiés nous avons pu dégager quatre facteurs d'importance différente, dans l'obtention d'une bonne résistance au choc.

Par ordre d'importances relatives ce sont :

- La quantité de copolymère accumulée par cm^2 d'interface entre les deux phases ou densité d'occupation :
facteur prédominant, elle doit être la plus grande possible ; dans ces conditions les nodules d'"élastomère" sont bien reliés à la matrice.

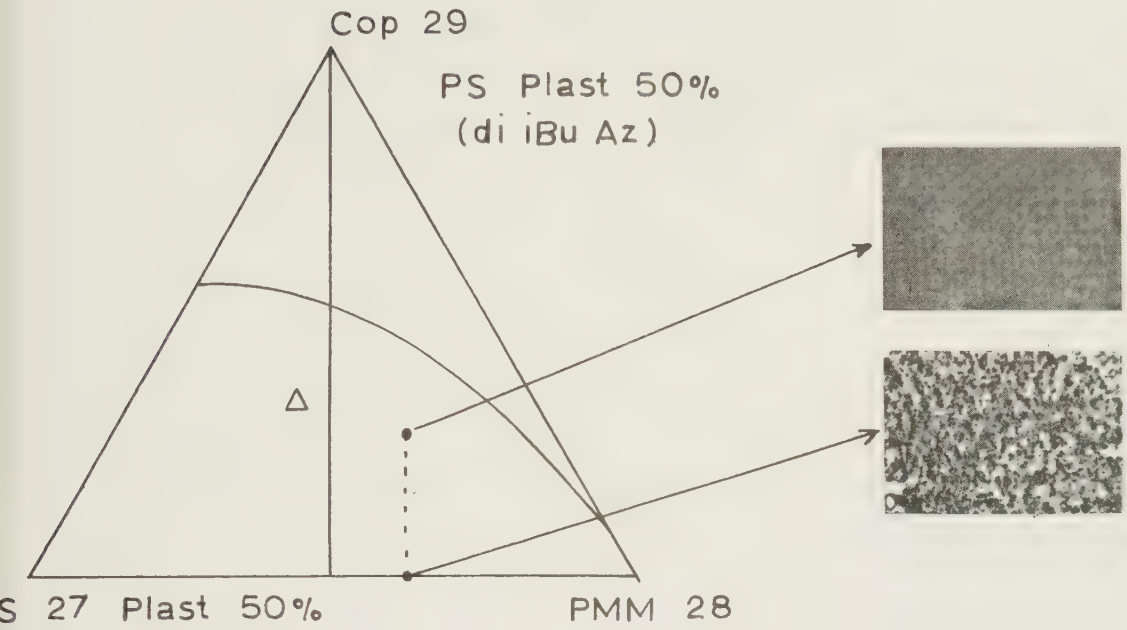
- La nature de l'"élastomère" :
pour avoir un optimum de résistance au choc dans le cas d'une densité d'occupation forte, il faut encore avoir une résine "élastomère" dispersée qui possède une capacité d'absorption de travail maximale, ce qui se traduit par un taux de plastification bien déterminé.

- La structure de l'alliage :
bien que la finesse de la dispersion soit pour une part commandée par la densité d'occupation et ne soit donc pas un paramètre indépendant, il est intéressant de souligner le fait qu'il faille avoir une taille optimum dans le cas d'une bonne résistance au choc.

- La teneur en "Elastomère" :
il faut qu'elle soit comprise entre deux valeurs extrêmes : une valeur minimale au-dessous de laquelle on retombe sur les propriétés de la matrice, et une maximale au-dela de laquelle l'alliage ne présente plus une dureté suffisante.

Du point de vue de la pratique immédiate, disons que cette étude a permis de préciser la composition d'une phase élastomère que l'on peut disperser assez finement pour que l'alliage ne soit pas opaque mais transparent avec une légère irisation, tout en présentant une très bonne résistance au choc.

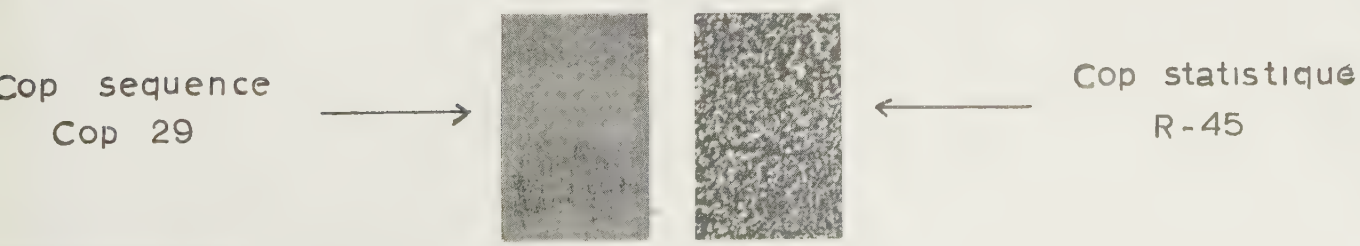
INFLUENCE
DU COPOLYMERE SEQUENCE SUR LA STRUCTURE
POINT A MEME COMPOSITION GLOBALE



ANCHE 1

NFLUENCE DE LA NATURE DU COP. SUR LA STRUCTURE

- POINTA MEME COMPOSITION GLOBALE { 73% PMM, 13,5% PS, 13,5% Cop
- PLAST 50% di iBu Az

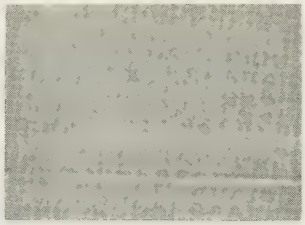


ANCHE 3

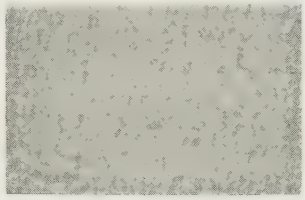
INFLUENCE DE LA NATURE DU PLASTIFIANT SUR LA STRUCTURE D'UN MEME POINT

50% PMM 28
25% PS 27
25% Cop 29

50% di iBu Az →



50% KP 23 →



70% pluronic PL 64 →

sans plastifiant →

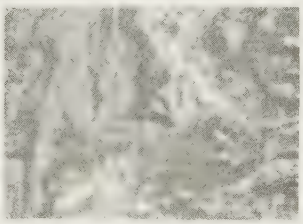


PLANCHE 2

EVOLUTION
DE LA GRANULATION LE LONG DES DROITES

$$\frac{\text{Cop - Plast}}{\text{PS - Plast}} = 1$$

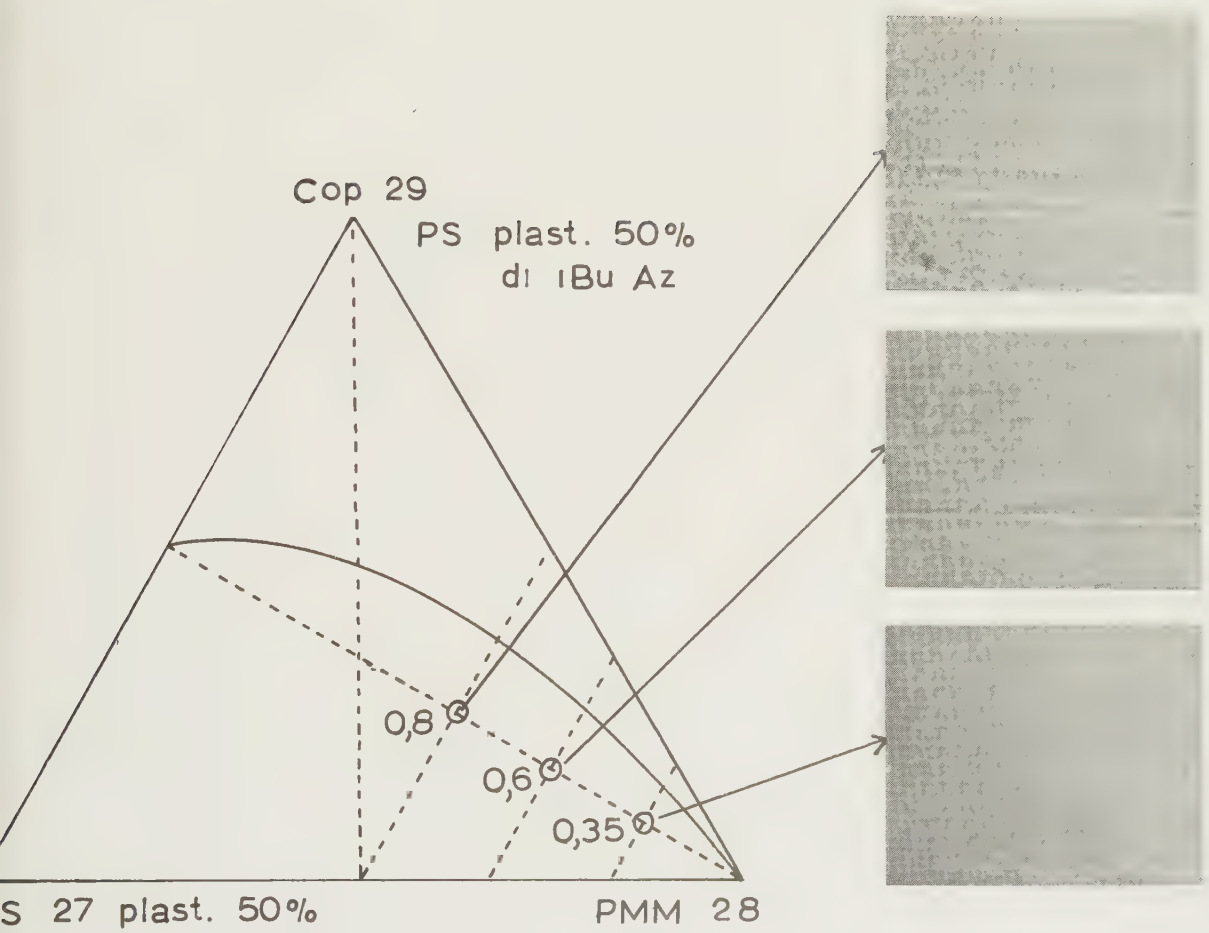


PLANCHE 4

EVOLUTION
DE LA GRANULATION LE LONG DES DROITES

$$\frac{\text{Cop - Plast}}{\text{PS - Plast}} = 1$$

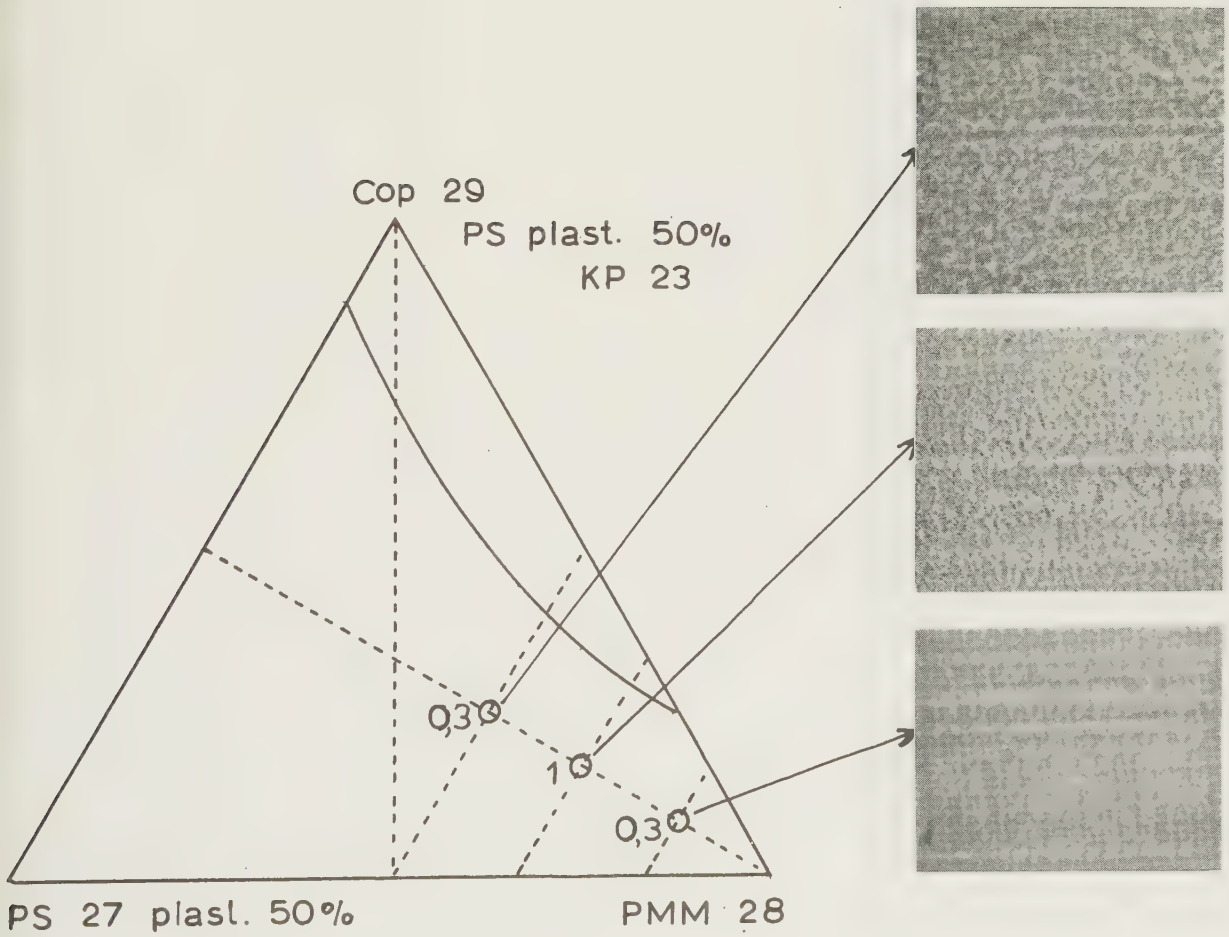


PLANCHE 5

EVOLUTION DE LA GRANULATION SUR LA [illegible]

$$\frac{\text{Cop 21 - PS Plast 50\% KP 23}}{\text{PS 25 Plast 50\% KP 23}} = 1$$

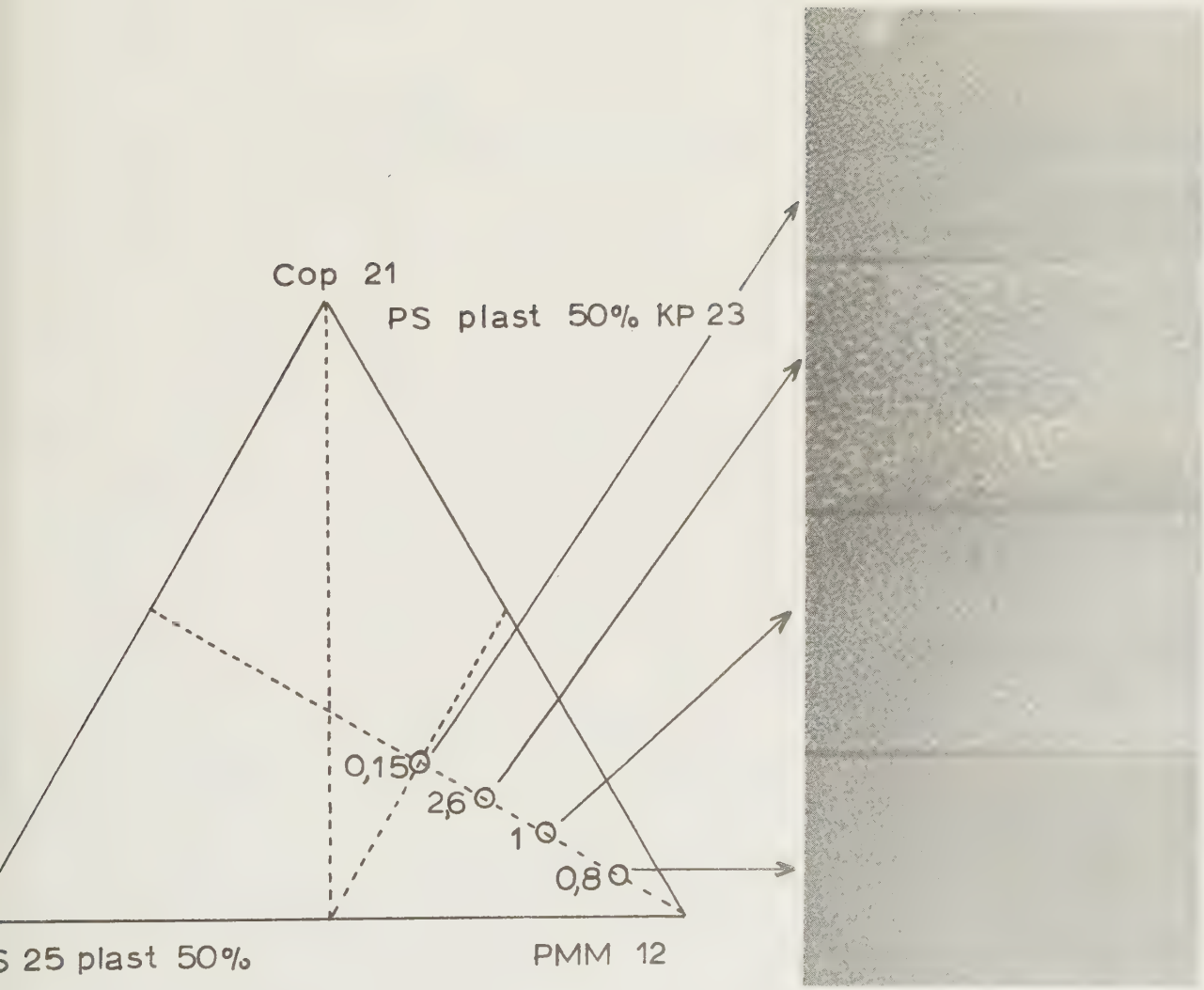


PLANCHE 6

INFLUENCE DE LA DENSITE D'OCCUPATION

POINT A MEME COMPOSITION BRUTE ET A MEME STRUCTURE

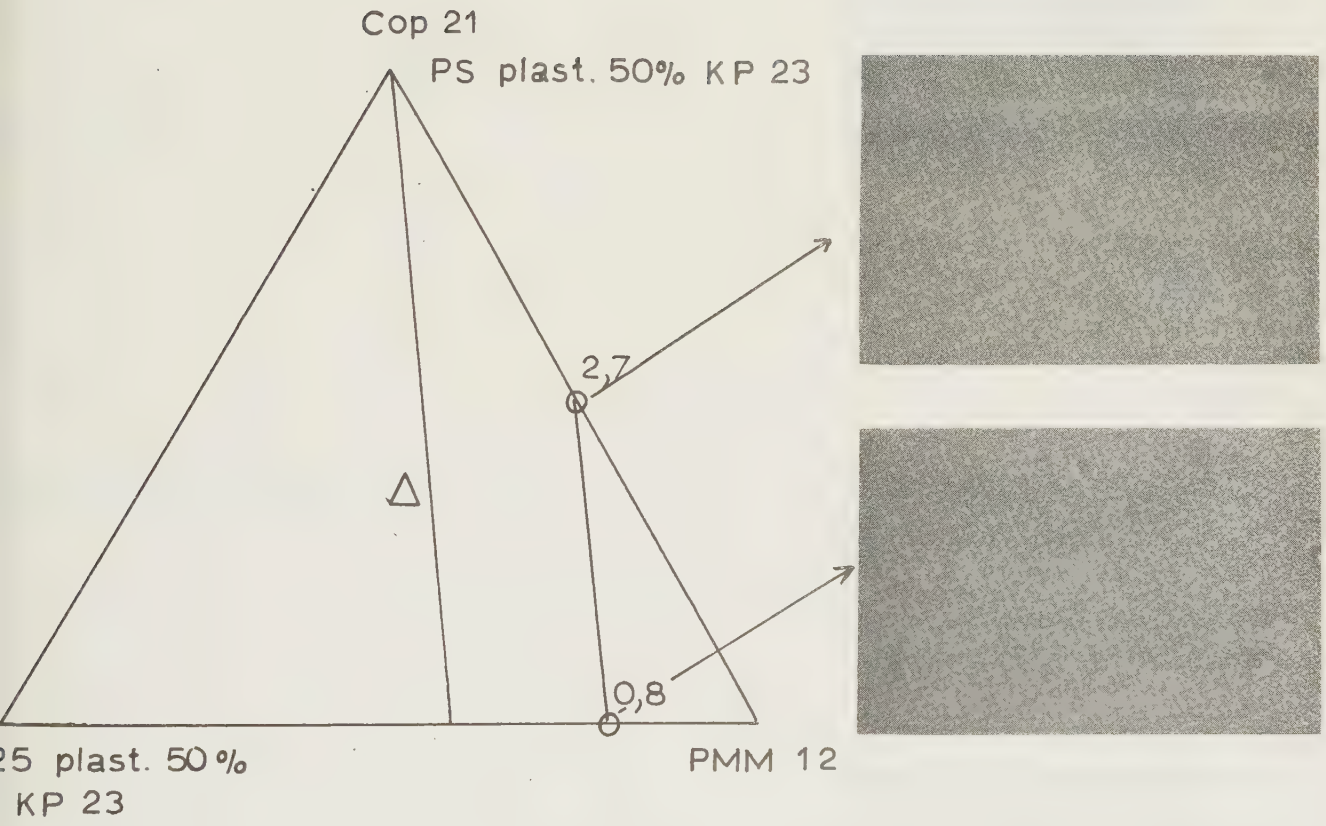


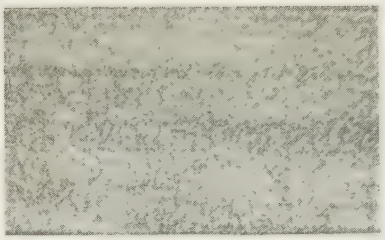
PLANCHE 7

IGNE DE BASE EN FONCTION DU TAUX DE PLASTIFIANT

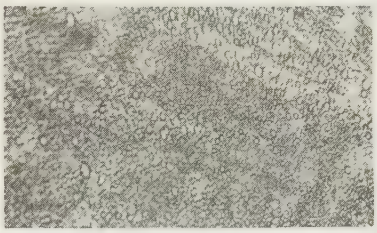
25 % PS 27 75 % PMM 28

RVATION DIRECTE G=100

0% DE PLAST. →

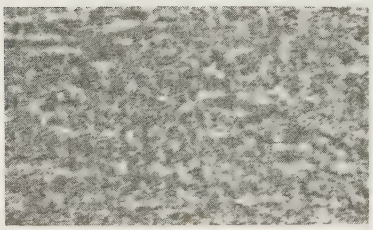


5%
25%
50%
100%
} di iBu Az →



RASTE DE PHASE G=500

0% DE PLAST. →



5%
25%
50 %
100 %
} di iBu Az →

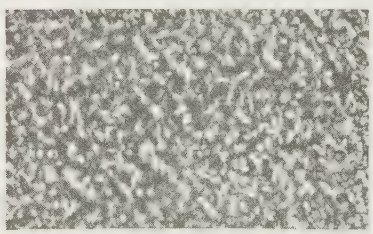


PLANCHE 8

EVOLUTION DE LA GRANULATION

Coté PMM 28 - Cop R-45

Cop R-45 PS Plast 50% di iBu Az

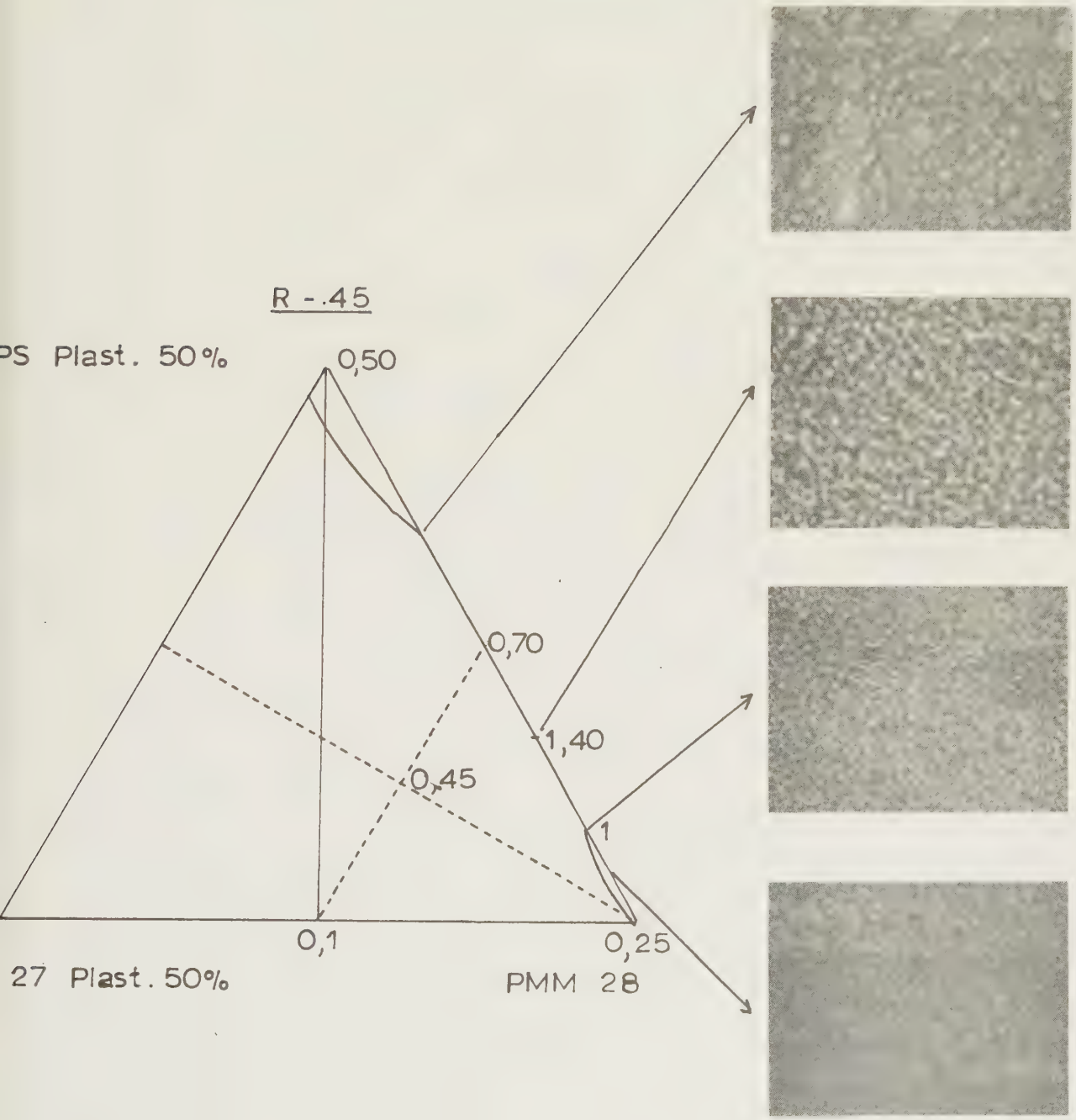


PLANCHE 9

BIBLIOGRAPHIE

1 - C. TOURNUT
Thèse Strasbourg, (1964).

2 - M. SZWARC
Makromol. Chem., 35, 132, (1960)

3 - P. REMPP
Bull. Soc. Chim., 22', (1964).

4 - A. KLAGES
Chem. Ber., 35, 2646, (1902).

5 - F R. MAYO, F.M. LEWIS
J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, (1944).

6 - P. REMPP, M.H. LOUCHEUX
Bull. Soc. Chim., 1497, (1958).

7 - R. MUKHERJEA, P. REMPP
J. Chim. Phys , 56, 94, (1959).

8 - S.N. CHINAI, J.D. MATLACK, A.L. RESNICK, and R.J. SAMUELS
J. Polymer Sci., 17, 391, (1955).

9 - A. ROIG
Polymer Letters, Vol 3, 171, (1965).

10 - B.H. ZIMM
J. Chem. Phys., 16, 1099, (1948).

11 - A.V. TOBOLSKY
Anal. Chem., 31, 203, (1959).

12 - M.L. HUGGINS
J. Polymer Sci., 8, 257, (1952).

13 - O. KRATKY
Makromol. Chem., 9, 205, (1953).

14 - Fr. T. ALFREY, N. WIEDERHORN, R. STEIN, A. TOBOLSKY
Ind. Eng. Chem., 41, 70', (1949).

15 - I. MELLAN
The behaviour of plasticizers,
Pergamon Press, Oxford, (1961).

16 - H. JONES
J. Soc. Chem. Ind., 67, 415, (1948).

17 - H. JONES, E. CHADWICK
J. oil colour chemists
Assoc., 30, 199, (1947).

18 - Plasticizers chart Breslau Publications New - York.

19 - R.F. BOYER
Tappi, 34, n° 8, 357, (1951).

20 - J. KOHLER
Thèse Strasbourg, (1967).

21 - A. DOBRY, F. BOYER - KAWENOKI
J. Polymer Sci., 2, 90, (1947).

22 - E.A. GUGENHEIM
Proc. Roy. Soc. (London), A, 183, 203, (1944).

23 - P.J. FLORY
"Principles of Polymer Chemistry"
Cornwell University Press, Ithaca, New-York,
Chapitre XII, (1953).

24 - R.L. SCOTT
J. Chem. Phys., 17, 279, (1949).

25 - R.J. KERN, R.J. SLOCOMBE
J. Polymer Sci., 15, 183, (1955).

26 - R.J. KERN
J. Polymer Sci., 21, 19, (1956).

27 - L.J. HUGHES, G.E. BRITT
J. Appl. Polymer Sci., 5, 337, (1961).

28 - R.A. DOGADKIN, V.N. KULEZNEV, S.F. PRYAKHINA
Kolloid. Zh , 21, 174, (1959).

29 - V.I. ALEKSENKO, I.U. MISHUTIN
Vysokomol. Soedin., 1, 1593, (1959).

30 - V.E. GUL, E.A. PENSKAYA, V.N. KULEZNEV
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 160, (1), 154, (1965).

31 - V.E. GUL, E.A. PENSKAYA, V.N. KULEZNEV
Kolloid. Zh., 27 (3), 341, (1965),
C.A. 63, 5756 g, (1965).

32 - M.L. DANNIS
J. Appl. Polymer Sci., 7, 231, (1963).

33 - G.M. BARTENEV, G.S. KONGAROV
Vysokomol. Soedin., 2, 1692, (1966).

34 - G.E. MOLAU
Polymer Letters, 3, 1007, (1965).

35 - R. BUCHDAHL, L.E. NIELSEN
J. Appl. Phys., 21, 482, (1950).

36 - L.E. NIELSEN
J. Am. Chem. Soc., 75, 1435, (1953).

37 - E.H. MERZ, G.C. CLAVER, M. BAER
J. Polymer Sci., 22, 325, (1956).

38 - G.L. SLONIMSKI
J. Polymer Sci., 30, 625, (1958).

39 - R.J. SLOCOMBE
J. Polymer Sci., 26, 9, (1957).

40 - I. MADLENOV, P. NIKOLINSKI, S. VASSILEVA
Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci., 16, 837, (1963).

41 - I. MADLENOV
Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci., 14, 615, (1961).

42 - R. SIMONDS, C. ELLIS
Handbook of Plastics
D. Van Nostrand Company, Inc. New - York (1943).

43 - R.J. CERESA
J. Polymer Sci., 53, 9, (1961).

44 - J.D. WELLONS, V. STANNETT
Am. Chem. Soc. meeting, April 4 - 9, (1965)
Détroit, Michigan.

45 - D. MULLER
Thèse Strasbourg (1967).

46 - R.F. BOYER, R.S. SPENCER, R.M. WILEY
J. Polymer Sci., 1, 249, (1946).

47 - S. TESSLER, N.T. WOODBERRY, H. MARK
J. Polymer Sci., 1, 437, (1946).

48 - L.H. TUNG, W.C. TAYLOR
J. Polymer Sci., 17, 441, (1955).

49 - J.M. MILLS
J. Polymer Sci., 19, 585, (1956).

50 - J.M.H. FORTUIN
J. Polymer Sci., 44, 505, (1960).

51 - G.E. MOLAU
J. Polymer Sci., A3, 4235, (1965).

52 - G.E. MOLAU
J. Polymer Sci., A3, 1267, (1965).

53 - G.E. MOLAU, HENNO KESKKULA
J. Polymer Sci., A1, 1595, (1966).

54 - ASTM D. 256 - 56, ASTM Standards on plastics,
American Society for testing materials Philadelphia, 284, (1958).

55 - PASCAL A. TRAYLOR
Anal. Chem., 33, 1629, (1961).

56 - ASTM D 1484 - 59 et D 1706 - 61

57 - ASTM D 1525 - 58 T, ASTM Standards on plastics,
American Society for testing materials Philadelphia, 406, (1958).

58 - V.A. KARGIN
Macromolecular Chemistry 2,
International Symposium Prague,
Butterworths, London, 35, (1966).

59 - M. BAER
J. Polymer Sci., A2, 417, (1964).

60 - F.M. LEWIS, F.R. MAYO, W.F. HULSE
J. Am. Chem. Soc., 67, 1701, (1945).

61 - V.A. KARGIN
J. Polymer Sci., C4, 1601, (1963).

62 - H. WILLERSINN
Makromol. Chem., 101, 296, (1967).

63 - E.H. MERZ, G.C. CLAVER, M. BAER
J. Polymer Sci., 22, 325, (1956).

64 - L.E. NIELSEN
Mechanical Properties of Polymers,
Reinhold Publishing Corporation, New-York, P.131,(1962).

65 - K. KATO
Kolloid Zh., 220, 24, (1967).

66 - K. FLETCHER, R.N. HAWARD, J. MANN
Chem. and Ind., 1854, (1965).

67 - W.J. FRAZER
Chem. and Ind., 1399, (1966).

68 - K. DINGES and H. SCHUSTER
Makromol. Chem., 101, 200, (1967).

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION

I. PARTIE : Préparation et caractérisation des polymères 1

Chapitre I - Préparation des polymères 2

A) Principe de la préparation 2
B) Technique de polymérisation anionique 3
C) Tableau des résultats ..... .
D) Préparation de copolymères statistiques 10

Chapitre II - Caractérisation des polymères 11

A) Masses moléculaires des homopolymères et copolymères statistiques 1
B) Purification des copolymères séquencés 13
C) Composition des copolymères 14
D) Masse moléculaire des copolymères séquencés. 15

II. PARTIE : Plastification spécifique des polymères 17

A) Introduction .. ..
B) Recherche des plastifiants spécifiques 18
C) Compatibilité plastifiant - polymère 20
D) Compatibilité plastifiant - copolymère 24

III. PARTIE : Etude de la compatibilité 26

Chapitre I - Définition et étude de la compatibilité 27

A) Définition 27
B) Etude 27
C) Méthode utilisée 28
D) Mélanges compatibles 31
E) Problèmes de la représentation graphique 33

Chapitre II - Compatibilité et plastifiant spécifique; diagramme de compatibilité 37

A) Diagramme de compatibilité sans plastifiant 38
B) Diagramme de compatibilité et plastifiant spécifique 42

Annexe chapitre II : Effet émulsifiant des copolymères 58

Pages

IV. PARTIE : Etude des propriétés mécaniques 64

Chapitre I - Partie expérimentale 65

A) Préparation des mélanges à mouler 65
B) Moulage 65
C) Mesure de la dureté 66
D) Mesure des Tg 66
E) Mesure de la force de rupture et de l'allongement 67
F) Mesure de la résistance au choc 67
G) Coupes sur produits moulés 68

Chapitre II - Système à un constituant 69

A) La résine plastifiée 69
B) Action du plastifiant sur la résine non plastifiée 74
C) Le copolymère plastifié 75

Chapitre III - Système à trois constituants 88

Etude des mélanges ternaires 90
A) Nature de la résine plastifiée 93
B) Taux de résine plastifiée 104
C) Structure des mélanges 105
D) Densité d'occupation 108
E) Conclusion 110

Chapitre IV - Mélanges binaires 112

A) Mélange de deux homopolymères 112
B) Mélange d'un homopolymère et d'un copolymère. 116
C) Conclusion 125

Chapitre V - Discussion 126

A) Calcul de la densité d'occupation 127
B) Application du calcul de la densité d'occupation à quelques exemples..... 132
C) Application à l'étude de quelques diagrammes. 136

CONCLUSION 139

PLANCHES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

« PHOTOXYDATION DIRECTE ET SENSIBILISÉE DES SUBSTANCES ORGANIQUES : APPLICATION AUX OLÉFINES ».

Strasbourg, le 21 Novembre 1968

Le Président du Jury,

signé :

H. BENOIT

VU et permis d'imprimer

Strasbourg, le 27 Novembre 1968

Le Doyen,
P. le Doyen,
l'Assesseur

signé :

J. FRENKEL